



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO
EM SOLOS DO CERRADO

JULIANA HIROMI SATO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM AGRONOMIA

BRASÍLIA/ DF
MARÇO/2013



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO
EM SOLOS DO CERRADO

JULIANA HIROMI SATO

ORIENTADOR: CÍCERO CÉLIO DE FIGUEIREDO
CO-ORIENTADOR: ROBÉLIO LEANDRO MARCHÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM AGRONOMIA

PUBLICAÇÃO: 62/2013

BRASÍLIA/ DF
MARÇO/2013

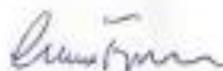
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO
EM SOLOS DO CERRADO

JULIANA HIROMI SATO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM AGRONOMIA.

APROVADA POR:



CÍCERO CÉLIO DE FIGUEIREDO – Professor Doutor (Universidade de Brasília)
(Orientador) CPF: 029.754.447-02 / Email: cicerocef@unb.br



JADER GALBA BUSATO – Professor Doutor (Universidade de Brasília)
(Examinador interno) CPF: 024.612.477-65 / Email: jaderbusato@unb.br



BEÁTA EMÖKE MADARI – Pesquisadora PhD (Embrapa Arroz e Feijão)
(Examinador externo) CPF: 056.451.107-22 / Email: beata.madari@embrapa.br

BRASÍLIA/DF, 02 de abril de 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

SATO, Juliana Hiromi

“MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS DO CERRADO”

Orientação: Cícero Célio de Figueiredo, Brasília, 2013. 90 páginas

Dissertação de Mestrado (M) – Universidade de Brasília / Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, 2013.

1. Matéria Orgânica do Solo 2. Espectroscopia 3. Estoque de carbono

I. Figueiredo, C.C.de. II. Drº.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SATO, J.H. Métodos para determinação do carbono orgânico em solos do Cerrado. Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, 2013, 90 páginas. Dissertação.

CESSÃO DE DIREITOS

Nome do Autor: JULIANA HIROMI SATO

Título da Dissertação de Mestrado: Métodos para determinação do carbono orgânico em solos do Cerrado..

Grau: Mestre **Ano:** 2013

É concedida à Universidade de Brasília de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado para única e exclusivamente propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva para si os outros direitos autorais, de publicação. Nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor. Citações são estimuladas, desde que citada à fonte.

JULIANA HIROMI SATO

CPF: 023.101.171-70

Colônia Agrícola Riacho Fundo Chácara 10 / CEP: 71.720-971 Riacho Fundo, DF. Brasil

(61) 3552-1166/ (61) 9963-7868 / email: jh.sato@yahoo.com.br

*Ofereço a todos os professores, pesquisadores
e estudantes, que assim como eu são
encantados pelo estudo da base de sustentação
da vida: o SOLO!*

*Às pessoas mais importantes em minha vida
– família Sato e Amaral – e em especial à
minha mãe Edna Shizue Sato...*

Dedico ♥

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. Cícero Célio de Figueiredo, aquele que acreditou no meu potencial e me orientou com grande dedicação. Agradeço por todos os ensinamentos, pela amizade e por todas as contribuições para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao meu co-orientador Dr. Robélio Leandro Marchão, pela grandiosa orientação, conversas, material de estudo e por todo o apoio prestado na Embrapa Cerrados.

Ao químico do Laboratório de Química do Solo e amigo Luiz Eduardo, agradeço imensamente, pelas orientações dentro do laboratório e por todas as críticas e opiniões que colaboraram muito no desenvolvimento do trabalho.

À minha amada família, pois sem o apoio de todos eles não teria chegado aonde cheguei. Agradeço pelos ouvidos pacientes, pelos abraços de “vai dar tudo certo”, pelas palavras de carinho e pela grande torcida para atingir meus objetivos.

Aos pesquisadores da Embrapa Cerrados que cederam amostras para engrandecer o banco de dados desse estudo, pelas ideias, sugestões e apoio durante as análises: Dr. Thomaz Rein, Dr. Edson Sano, Dr. Heleno Bezerra, Dr. Djalma Martinhão, Dr. Éder Martins e Vinícius Vasconcelos.

Ao corpo de professores da FAV da área de Solos, que muito me ensinaram e incentivaram. Em especial agradeço àqueles que de alguma forma contribuíram no desenvolvimento do trabalho: Dr. Jader Busato, Dr. Sebastião Alberto, Dr. Tairone Leão e Dra. Marina Bilich.

Aos técnicos e amigos da Embrapa Cerrados: Delvico, Fernanda, Daniella, Rebeca, Josias, Vilderete, Lucas, Nelson, Chico, Manaíra, Amanda e Giovanna; pelo essencial auxílio dentro dos laboratórios, pelos almoços divertidos e pelo carinho de todo dia.

Às novas amizades que fiz e fortaleci durante a Pós-Graduação em Agronomia: Adriana Rodolfo, Gessica Souza, Jomara Moreno, Laryssa Teles, Raíssa Dantas, Jadson Belem, Rodrigo Fernandes e José Avelino; agradeço por todos os momentos compartilhados, todos os estresses, estudos em grupo, todas as “horas felizes” e por fazerem desses dois intensos anos, anos muito divertidos e prazerosos.

Agradeço em especial a dois amigos também da Pós que estão comigo desde 2005 na Agronomia, Thiago Rodrigues e Felipe Camargo. Meus grandes amigos, companheiros de estudos, viagens e momentos de descontração. Muito obrigada por tudo!

Às minhas queridas “calourinhas” do Laboratório de Matéria Orgânica do Solo, Sara Dantas e Larissa Gomes, pela ótima companhia dentro e fora do laboratório.

À Agrofamília (quem faz parte sabe) por fazerem minha vida mais leve e divertida. Em especial ao “brodinho” Raphael Mandarino, pelo grande incentivo e companheirismo, e às minhas “psicólogas” Adriana Gontijo e Nayara Ribeiro, pela cumplicidade e paciência.

À Michele Sato pelos longos anos de amizade e carinho.

À Taís Duarte pela ajuda essencial no Laboratório de Geoprocessamento.

À CAPES pela bolsa concedida à Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária.

*E a **Deus**, por ter colocado todas essas pessoas e oportunidades em meu caminho!*

Meu sincero: muito obrigada!!!

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	3
2. OBJETIVOS	5
2.1. Objetivo geral	5
2.2. Objetivos específicos.....	5
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	6
3.1. Carbono Orgânico nos Solos do Cerrado	6
3.2. Metodologias para Determinação de Carbono Orgânico do Solo	8
3.2.1. Método de Walkley & Black	9
3.2.2. Método Mebius	10
3.2.3. Método colorimétrico	11
3.2.4. Método gravimétrico ou perda de massa por ignição	12
3.2.5. Análise elementar ou método de Dumas	13
3.2.6. Métodos espectroscópicos	14
3.3. Análise Quimiométrica.....	17
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	19
CAPÍTULO I	27
5. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS DO CERRADO	28
5.1. Resumo	28
5.2. Introdução.....	28
5.3. Material e Métodos.....	30
5.3.1. Amostras de solo.....	30

5.3.2. Determinação de carbono orgânico do solo.....	31
a. Walkley & Black	31
b. Mebius	32
c. Colorimétrico.....	33
d. Gravimétrico ou Perda de massa por ignição	33
e. Análise elementar (CNHS/O).....	34
f. Cálculo do fator de correção.....	35
5.3.3. Análise mineralógica	35
5.3.4. Determinação de nitrogênio total.....	36
5.3.5. Análise Estatística.....	36
5.4. Resultados e Discussão	37
5.4.1. Teores de carbono e relação entre métodos.....	37
5.4.2. Índices de correlações entre métodos	41
5.4.3. Relação entre a mineralogia e o teor de carbono do solo obtido por diferentes métodos.....	42
5.4.4. Relação entre teor de argila e carbono do solo obtido por diferentes métodos ..	44
5.4.5. Uso do solo e relação entre os métodos.....	45
5.4.6. Relações entre o nitrogênio total e os teores de carbono obtidos por diferentes métodos.....	47
5.5. Conclusões.....	49
5.6. Referências Bibliográficas.....	50
CAPÍTULO II.....	55
6. POTENCIAL DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA PREDIÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS DO CERRADO	56
6.1. Resumo	56
6.2. Introdução.....	56
6.3. Material e Métodos.....	58

6.3.1. Amostras do solo	58
6.3.2. Determinação de carbono pelos métodos analíticos	59
a. Análise elementar – CHNS/O.....	59
b. Walkley & Black	59
c. Colorimétrico.....	60
6.3.3. Obtenção dos espectros NIR.....	60
6.3.4. Criação do modelo a partir de análises de referência	61
6.4. Resultados e Discussão	62
6.4.1. Características dos solos estudados	62
6.4.2. Espectros e qualidade do modelo de calibração	63
6.5. Conclusões.....	69
6.6. Referências Bibliográficas.....	69
ANEXOS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.1: Localização dos pontos de coleta de amostras de solo representativas do Cerrado brasileiro.	31
Figura 5.2: Oxidação com ácido sulfúrico e dicromato (A) e titulação com sulfato ferroso amoniacoal (B).....	32
Figura 5.3: Digestão sob aquecimento em chapa aquecedora sob refluxo (A) e detalhe da chapa aquecedora (B).....	32
Figura 5.4: Colorímetro fotoelétrico (A); digestão da solução de ácido sulfúrico e dicromato de sódio (B) e concentrações de glicose para cálculo da curva de calibração(C)	33
Figura 5.5: Mufla (A) e balança de precisão (B).....	34
Figura 5.6: Aparelho CHNS/O Perkin Elmer e balança de precisão.....	35
Figura 5.7: Digestor de Kjeldahl (A) e titulação de com ácido sulfúrico (B).	36
Figura 5.8: Correlações entre os teores de carbono obtidos pelo método de referência (Análise elementar – CHN) e aqueles obtidos pelos métodos alternativos. a – Mebius, b – Walkley e Black, c – Colorimétrico, d – Gravimétrico	40
Figura 5.9: Relação entre os teores de carbono quantificados pelo método Gravimétrico e de gibbsita de 54 solos do Cerrado com significância de 95% de probabilidade.....	44
Figura 5.10: Análise de componentes principais do teor de carbono orgânico obtido pelos diferentes métodos e classificados por tipo de uso do solo. (CN – Cerrado Nativo/ L- Lavoura/ P – pastagem/ ILP – Integração Lavoura-Pecuária).....	46
Figura 5.11: Correlações entre os teores de Nitrogênio total e o Carbono orgânico determinado pelos diferentes métodos A – Análise Elementar; B - Walkley & Black; C – Mebius; D – Colorimétrico; E – Gravimétrico	49
Figura 6.1: Pontos de coleta de amostras de solo representativos do bioma Cerrado....	59
Figura 6.2: Preparação da amostra (A) e receptáculo para leitura no NIRS (B)	61
Figura 6.3: Espectros das amostras de diferentes classes de solo coletadas por todo o bioma Cerrado.	64
Figura 6.4: Gráfico “biplot” resultante da análise de componentes principais (PCA) com as coordenadas das 64 amostras indicando ainda possíveis “outliers” espectrais.	65
Figura 6.5: Modelos de calibração para carbono orgânico – (A) Análise elementar, (B) Walkley & Black e (C) Colorimétrico.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Carbono orgânico obtido pelos diferentes métodos.	37
Tabela 5.2: Médias de fatores de correção entre o método padrão (CHNS/O) e os outros métodos em estudo.	40
Tabela 5.3: Correlações lineares entre os teores de carbono obtidos por diferentes métodos	41
Tabela 5.4: Relações entre minerais dos solos e carbono obtido por diferentes métodos.....	43
Tabela 5.5: Relações entre teor de argila e carbono do solo obtido por diferentes métodos e entre os minerais.....	45
Tabela 5.6: Relações entre carbono do solo sob cerrado nativo e uso agropecuário obtido por diferentes métodos.	47
Tabela 6.1: Carbono dos solos quantificados pelos métodos de referência.	62
Tabela 6.2: Parâmetros de qualidade de modelo de calibração.....	66

RESUMO GERAL

O bioma Cerrado tem se destacado mundialmente pelos índices de produtividade de grãos elevados. No entanto, a transformação das áreas de vegetação nativa dessa região para sistemas de exploração agropecuária tem sido acompanhada por perdas do estoque original de matéria orgânica do solo. Com a ampliação de programas governamentais de incentivo ao uso de sistemas conservacionistas de baixa emissão de carbono, surge a necessidade de se acompanhar as variações de carbono no solo, aumentando assim a necessidade de padronização dos diferentes métodos existentes. Diversos métodos tem sido empregados na determinação dos teores de carbono nos solos do Cerrado, não sendo raras discrepâncias entre os resultados obtidos para uma mesma amostra de solo. Características como a textura e mineralogia dos solos podem interferir no resultado obtido. Desta forma, é preciso aprofundar o espectro de análises envolvendo diferentes procedimentos laboratoriais e essas características de solos. O objetivo desse trabalho foi avaliar diferentes métodos analíticos empregados na determinação do carbono orgânico numa ampla diversidade de solos do Cerrado, buscando determinar aqueles que apresentem maior precisão e exatidão, bem como visa buscar possíveis correlações existentes entre os protocolos atualmente em uso e suas relações com a mineralogia e a textura. Foram analisadas amostras representativas do bioma Cerrado em áreas nativas e sob uso agropecuária, coletadas na camada de 0-20 cm. Os teores de carbono orgânico foram determinados pelos métodos por combustão úmida (Walkley & Black, Colorímetro, Mebius) e por combustão seca (Gravimétrico e Análise elementar - CHNS/O). Espectros na região do infravermelho próximo foram também obtidos com a perspectiva de obtenção de um modelo de predição do carbono. O método Mebius foi o que mais se aproximou do método de referência (análise elementar) apresentando coeficiente de regressão de 87%, demonstrando ser o método mais preciso em relação aos demais. A mineralogia do solo interferiu na determinação de carbono, principalmente quando utilizado o método Gravimétrico. Os modelos de predição de carbono obtidos apresentaram elevada relação com os métodos mais utilizados em laboratórios de rotina (Walkley & Black e Colorimétrico).

Palavras-chave: matéria orgânica do solo, espectroscopia, estoque de carbono.

ABSTRACT

The Cerrado biome is widely known for its high productivity index. However, the rapid transformation of native vegetation for agriculture in this region has been accompanied by the loss of the original stocks of soil organic matter. With the expansion of government programs to encourage the use of conservation tillage systems for low carbon comes the need to monitor changes in soil carbon, thereby increasing the necessity to standardize carbon values determined by different analysis methods. Several techniques have been used for the determination of carbon in soils of the Cerrado biome and the analytical procedure was influenced by different factors such as the soil texture and mineralogy. This study aimed to evaluate different analytical procedures employed in determining organic carbon in a wide diversity of Cerrado soils, to determine those with greater precision and accuracy, as well as aims to look for possible correlations between the protocols currently in use and their relationships with mineralogy and texture. Representative samples of the Cerrado biome in native areas under agricultural use were analyzed, they were collected at a depth of 0-20cm. The organic carbon was determined by wet combustion methods - Walkley & Black, Colorimeter, Mebius, and dry combustion - Gravimetric and elemental analysis (CHNS / O). These samples were also collected spectra by near infrared spectroscopy (NIRS) and through reference methods have been proposed prediction models carbon using the PLS. The Mebius was the one closest to the standard method (elemental analysis) showing a correlation of 87%. The colorimetric method is more practical and has advantages such as the use of smaller amounts of reagents; it may be an option to replace the Walkley & Black. The mineralogy of the soil interferes with the determination of carbon, particularly when using the gravimetric method. Regarding carbon prediction models, methods were used as reference elemental analysis and methods used in routine laboratories (Walkley and Black & Colorimetric).

Keywords: soil organic matter, spectroscopy, carbon stock.

1. INTRODUÇÃO GERAL

O Cerrado brasileiro é a maior formação de savana neotropical na América (EITEN, 1972) e o segundo maior bioma do Brasil, estendendo-se por aproximadamente 205 milhões de hectares entre os estados da Bahia, Goiás, Maranhão, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Paraná, Piauí, São Paulo e Tocantins, além do Distrito Federal (SANO et al., 2008). Esse bioma concentra um terço da biodiversidade nacional e 5% da flora e da fauna mundiais, e tem sido amplamente utilizado para a produção agropecuária, onde se obtêm elevadas produtividades (MAROUELLI, 2003).

Com essa crescente exploração de terras agricultáveis e o grande potencial produtivo encontrado nos solos do Cerrado, existe a necessidade de se adotar técnicas de manejo e conservação que maximizem o aproveitamento da oferta ambiental e resguardem os recursos naturais desse bioma. Uma forma de se conseguir essa manutenção do bioma e, ainda, permitir a sua exploração agrícola, é via manejo da matéria orgânica do solo (RESCK et al., 2008).

A incorporação de matas nativas para áreas agrícolas implica no desequilíbrio do ambiente, ocasionando a perda de matéria orgânica, com grande emissão de gases de efeito estufa como o gás carbônico. Esse aumento de emissões para a atmosfera tem estimulado pesquisas para avaliar o papel dos ecossistemas terrestres no ciclo global do carbono (MCCARTY et al., 2010). As alterações no armazenamento de carbono no solo são influenciadas pelas formas de uso do solo (CARVALHO et al., 2010), com forte controle estrutural (ZINN et al., 2007a), textural e mineralógico (ZINN et al., 2007b).

A matéria orgânica é um componente fundamental no potencial produtivo dos solos por exercer diversas funções importantes, como a geração de cargas elétricas negativas, disponibilização de nutrientes e a agregação do solo. Além disso, a matéria orgânica é considerada como a principal reserva de carbono do solo, tornando-se um compartimento chave do ciclo global deste elemento.

Na constituição da matéria orgânica, o carbono apresenta predominância (cerca de 58%), e portanto, a determinação do carbono orgânico total tem sido utilizada para estimar quantitativamente a fração orgânica do solo (NELSON & SOMMERS, 1996). Diferentes procedimentos analíticos foram desenvolvidos e têm sido empregados para

determinar o teor carbono no solo, desde aquelas baseadas na dicromatometria e suas variações, até as automatizadas que empregam a combustão a seco.

Apesar do crescente uso de métodos automatizados, os laboratórios de análises de solos localizados no Cerrado usualmente empregam métodos analíticos baseados na oxidação das formas de carbono por dicromato, com variadas adaptações, ou ainda métodos gravimétricos que são baseados na perda de massa por ignição. Os métodos automatizados, apesar de consolidados em países desenvolvidos, são limitados a laboratórios de órgãos de pesquisa e universidades brasileiras e precisam ainda ser testados para uma ampla variedade de solos e históricos de uso.

Além disso, a recente adoção pelo governo brasileiro do programa ABC (Agricultura de Baixa Emissão de Carbono) que visa financiar projetos de produtores que adotem sistemas conservacionistas com balanço positivo de estoque de carbono no solo, amplia a necessidade de se acompanhar as variações de carbono do solo. O dimensionamento quantitativo de carbono estocado pelos diferentes sistemas de uso e manejo do solo requer a aplicação de metodologias aferidas e que apresentem representatividade para a região.

Nesse ponto, o presente estudo tem a pretensão de avaliar diferentes procedimentos analíticos empregados na determinação do carbono orgânico numa ampla diversidade de solos do Cerrado, buscando determinar aquelas que apresentem maior precisão e exatidão, bem como visa buscar possíveis correlações existentes entre os protocolos atualmente em uso. Visa, também, determinar a influência da textura e mineralogia sobre os teores de carbono no solo, inferindo sobre a interferência das características em relação aos métodos analisados.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Correlacionar diferentes métodos de determinação de carbono orgânico utilizando amostras de solos localizados no bioma Cerrado e associar esses teores às características textura e mineralogia.

2.2. Objetivos específicos

1. Determinar os teores de carbono orgânico do solo por diferentes métodos.
2. Determinar relações entre a textura, a mineralogia, o uso do solo, o teor de nitrogênio total e os teores de carbono orgânico de solos do Cerrado quantificado por diferentes métodos.
3. Determinar a eficiência de métodos analíticos a automatizados para determinação do carbono orgânico tendo como referência o carbono orgânico obtido pelo analisador elementar.
4. Avaliar a possibilidade de uso da técnica de infravermelho próximo na determinação do teor de carbono orgânico em solos do Cerrado.
5. Propor modelos de predição de carbono pelo infravermelho próximo para solos do Cerrado.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Carbono Orgânico nos Solos do Cerrado

A matéria orgânica do solo (MOS) é um importante componente na definição dos sistemas agrícolas e na capacidade do solo de sequestrar carbono da atmosfera (LAL, 2004). Ela desempenha importante papel no desenvolvimento das plantas, por meio da influência direta e indireta nos processos químicos, físicos e biológicos do solo, e constitui-se um dos principais agentes responsáveis pela formação e estabilização de agregados (SEGNINI, 2007). Além disso, a MOS é responsável por 75 a 85% da capacidade de troca de cátions (CTC), não obstante sua pequena participação no volume total do solo (SIQUEIRA NETO et al., 2009). Nos solos do Cerrado, cuja mineralogia é dominada por caulinita e óxidos de ferro e alumínio, a dependência da matéria orgânica para a geração de CTC do solo é elevada (RESCK et al., 2008).

De maneira geral, o teor de MOS resulta do equilíbrio entre a adição e a decomposição do material orgânico, com forte influência dos componentes bióticos do sistema. As taxas de adição e decomposição variam de acordo com a substituição da vegetação nativa por cultivos agrícolas, aliada ao manejo do solo, que afeta a atividade microbiana. O uso do solo pode, portanto, interferir nos teores de matéria orgânica (LAL, 2004; MOREIRA & SIQUEIRA, 2006; ARAUJO et al., 2007; PULRONIK et al., 2009).

O carbono orgânico (CO) é, quantitativamente, o maior componente da MOS. As variações nos teores de CO nos solos tem sido utilizadas para a avaliação de qualidade do solo em decorrência de sua influência sobre as propriedades que condicionam a fertilidade do solo, e também, sob o aspecto da possibilidade de emissão de gases de efeito estufa (RESCK et al., 2008). Ao longo das últimas décadas, diferentes métodos de determinação dos teores de CO nos solos foram propostos, mas a complexidade deste componente ainda não permitiu o uso inequívoco de um método de maneira generalizada.

O carbono do solo pode estar na forma orgânica (polissacarídeos, ácidos graxos, aminoácidos, polifenóis) e inorgânica (carbonatos, bicarbonato e dióxido de carbono), sendo dividida ainda em diferentes frações, das mais lábeis às mais estáveis, conforme

os critérios e as técnicas de fracionamento utilizadas. As frações de carbono mais estáveis como o carvão e parte da humina não são totalmente oxidadas pelo dicromato (NELSON & SOMMERS, 1996). Dessa forma, os métodos que utilizam a oxidação por dicromatometria podem não expressar os reais valores do carbono. Assim, os fatores normalmente utilizados para transformar os teores de carbono obtidos por dicromatometria em matéria orgânica do solo podem subestimar ou superestimar os reais valores de CO nos solos (NELSON & SOMMERS, 1996; SCHUMACHER, 2002; RHEINHEIMER et al., 2008; GATTO et al., 2009).

No bioma Cerrado, aproximadamente 46% da área apresenta solos classificados como Latossolos (RESCK et al., 2008), cuja mineralogia está predominantemente associada à presença de óxidos e, portanto, susceptíveis a desvios metodológicos quando são avaliados os teores de carbono. Lopes & Cox (1977) foram os primeiros a determinar os teores de matéria orgânica em solos representativos dessa região, encontrando valores entre 7,0 e 60 g kg⁻¹ com mediana de 22 g kg⁻¹. Das 518 amostras avaliadas pelos autores, 60% apresentam teores entre 15 e 30 g kg⁻¹. Recentemente, outros autores avaliaram os teores de MOS em solos do Cerrado e também observaram valores dentro dessa faixa, sendo os maiores valores verificados em sistemas conservacionistas e em áreas de Cerrado nativo (ARAÚJO et al., 2007; NETTO et al. 2009; PULROLNICK et al., 2009; SIQUEIRA NETO et al., 2009). Assim, é possível inferir que a adoção de sistemas baseados no revolvimento constante do solo colabora com a decomposição da matéria orgânica, promovendo o agravamento do efeito estufa devido à liberação de gases de efeito estufa (GEE) como o CO₂ (CERRI et al., 2007).

Solos de regiões mais áridas ou originários de rochas calcárias podem ter maiores concentrações de carbono derivado de carbonatos inorgânicos, superestimando resultados dos métodos que não distinguem o carbono orgânico do inorgânico, como a análise elementar e o método gravimétrico (SCHUMACHER, 2002; MACHADO et al., 2003). Isso também pode ocorrer em solos que receberam calagem recentemente, pois na combustão da calcita ou dolomita, o CO₂ liberado é medido juntamente com o liberado pela combustão da matéria orgânica, superestimando os teores de carbono orgânico total (COT) (SCHUMACHER, 2002).

Além disso, solos minerais constituídos por gibbsita e caulinita também podem ter os teores de C superestimados quando o método gravimétrico é utilizado, pois em temperaturas elevadas parte desses minerais são calcinadas, ocorrendo ainda perda de água estrutural (MELO et al., 2008), alterando a massa do solo após a ignição.

3.2. Metodologias para Determinação de Carbono Orgânico do Solo

Conhecer os teores de matéria orgânica é fundamental para diversas áreas da ciência do solo e vários métodos já foram desenvolvidos para a sua quantificação. Geralmente, os procedimentos analíticos recuperam todas as formas de CO, a partir da conversão destas formas para CO₂, utilizando combustão seca ou úmida. O CO₂ extraído é quantificado por técnicas volumétricas, titulométricas, gravimétricas, espectrométricas ou cromatográficas (SILVA et al., 1999).

Dentre as diversas metodologias empregadas para determinação de carbono destaca-se a desenvolvida por Walkley & Black em 1934, que utiliza o princípio da combustão úmida com agentes oxidantes como o dicromato. O método de Walkley & Black (1934) é ainda o mais empregado em laboratórios de solos devido à sua simplicidade, requerimento de instrumentação simples e de baixo custo, além de quantificar a matéria orgânica facilmente oxidável, de grande interesse para a Fertilidade do Solo. Entretanto, problemas ambientais devido o uso de cromo (BRUNETTO et al., 2006), tem estimulado a substituição desse procedimento por outros que geram menor quantidade de resíduos potencialmente tóxicos. Ao longo dos anos, surgiram variações e aperfeiçoamentos desse método, como aquele que acrescentou aquecimento externo para favorecimento da reação (MEBIUS, 1960), além de diversas variações na etapa de quantificação do carbono, como o uso do método Colorimétrico.

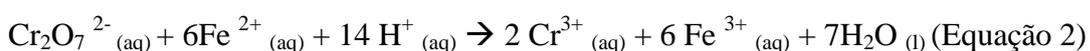
Outro princípio utilizado para a determinação do CO é a combustão por via seca. A perda de massa por ignição (gravimetria) e o uso de analisadores automatizados são exemplos de metodologias que utilizam esse princípio. Metodologias baseadas na oxidação por via seca apresentam como vantagem o uso de reagentes com baixa geração de resíduos potencialmente tóxicos, além de possibilitar a realização de um grande número de amostras num período de tempo relativamente curto. Todavia, o custo para a aquisição e manutenção desses equipamentos, ainda limita a sua utilização em grande parte dos laboratórios brasileiros. Além desses, ainda existem os métodos baseados na espectroscopia por infravermelho, que são técnicas não destrutivas e limpas, mas ainda pouco utilizadas em análises de rotina.

Mais recentemente, métodos espectroscópicos, principalmente os baseados na radiação no infravermelho têm sido experimentadas (MIYAZAWA et al., 2000; BRUNETTO et al., 2006; MCCARTY et al., 2010), mas ainda pouco utilizadas em laboratórios de rotina.

Apesar de todos os esforços na tentativa de desenvolvimento de uma metodologia precisa para a avaliação do teor de matéria orgânica no solo, há ainda uma carência de informações que permitam apontar o procedimento analítico adequado (CONCEIÇÃO et al., 1999), principalmente em solos com elevados teores de matéria orgânica. É interessante adequar o método ao tipo de solo e esse conhecimento é possível por meio da comparação dos diferentes procedimentos selecionados, com enfoque na magnitude de suas variações e na compatibilidade entre eles (DIAS & LIMA, 2004).

3.2.1. Método de Walkley & Black

O método proposto por Walkley & Black (1934) é o método mais utilizado nos laboratórios brasileiros, pois é de simples execução e dispensa o uso de equipamentos especializados, além de apresentar boa exatidão e oxidar as frações de MO mais reativas no solo (TEDESCO et al., 1995). A oxidação do CO do solo ocorre por íons dicromato em meio fortemente ácido, e a determinação da quantidade de íons Cr^{3+} reduzido é feita por titulação do dicromato em excesso com íons Fe^{2+} , de acordo com a seguinte reação:



Na equação 1 considera-se o dicromato reduzido equivalente ao CO existente na amostra de solo. O excesso de dicromato é titulado com íons Fe^{2+} obtidos a partir de uma solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal (Sal de Mohr). O CO é determinado pela diferença entre a quantidade de Fe^{2+} gasta na titulação quando o Cr^{6+} foi adicionado e aquela gasta na titulação do dicromato que restou após a oxidação do carbono da amostra, assumindo que todo o carbono da matéria orgânica está no estado de oxidação zero (Equação 2).

A partir do valor obtido de CO é possível determinar o teor de matéria orgânica do solo, partindo da premissa de que, em média, a MOS possui 58% de C. Assim o teor de MOS é dado pela seguinte equação: $\text{MOS} = \text{C} \times 1,724$, sendo o fator resultante

denominado de van Bemmelen. Além disso, assume-se também que a oxidação do CO por dicromato não é completa, sendo necessário aplicar outro fator de correção do método (GATTO et al., 2009).

Nos Estados Unidos desde o ano de 2000 órgãos como a Natural Resources Conservation Service (NRCS) e a National Soil Survey Center (NSSC) proibiram análises com oxidação por dicromato devido às preocupações ambientais sobre a geração de resíduos tóxicos (FRANKS et al., 2001).

Conceição et al. (1999) compararam diversos métodos de determinação de matéria orgânica em solos orgânicos e constataram que o método WB subestima os valores de CO nas amostras quando comparado à análise elementar. Esses autores atribuem essa diferença à operacionalidade das análises, onde no caso do WB podem ser necessários ajustes entre a quantidade de amostras e diluições por se tratarem de solos com altos teores de matéria orgânica quando comparados a solos minerais. Silva et al. (1999) também observaram que o WB subestima os valores de MOS quando comparado à análise elementar, atribuindo essa variação à presença de frações orgânicas resistentes, tais como o carvão e a humina, cuja oxidação pelo dicromato é dificultada. Entretanto, Rheinheimer et al. (2008) constataram que em solos submetidos aos sistemas de vegetação nativa e plantio direto, mesmo que apresentem diferentes texturas, o WB apresenta-se como o método mais preciso para determinar teores mais elevados de COT no solo devido aos menores coeficientes de variação entre as amostras.

Apesar de amplamente empregado nos laboratórios brasileiros, o método WB é passível de críticas principalmente por não promover a oxidação completa de CO do solo, não alcançando as formas elementares de carbono. Estima-se que a recuperação de CO usando esse procedimento varia entre 60 e 86%, com média de 76% (SCHUMACHER, 2002). Para que ocorresse a digestão completa, Mebius (1960) modificou o método WB, aplicando uma fonte externa de energia.

3.2.2. Método Mebius

O método ou procedimento conhecido como Mebius (NELSON & SOMMERS, 1996) é semelhante ao proposto por Walkley & Black (WB). Entretanto, a oxidação do CO é maximizada pela adição de calor e a reação ocorre sob refluxo, aumentando a eficiência da reação, tornando desnecessária a utilização de fatores de correção comumente utilizados no método Walkley & Black (YEOMANS & BREMNER, 1988). O aquecimento externo possibilita que maior quantidade de carbono seja detectada, pois

a temperatura se mantém durante todo o processo de oxidação do material orgânico (GATTO et al., 2009).

Rheinheimer et al. (2008) compararam métodos de determinação de CO em diferentes solos e concluíram que o método de Mebius apresentou maior precisão em relação ao WB na determinação de COT em solos sob condições variadas de uso. Entretanto, os autores postularam também a subestimação de teores de COT em relação ao método de referência (análise elementar). Isto significa que algumas frações do carbono podem não ser oxidadas mesmo com o aquecimento proposto no procedimento Mebius.

A comparação de métodos de determinação de carbono realizada por Nascimento et al. (2010), demonstrou que em solos com alto teor de matéria orgânica o método com aquecimento apresentou eficiência de oxidação de carbono semelhante ao método de perda por ignição, tendo o WB como referência.

3.2.3. Método colorimétrico

A determinação de CO pela oxidação por via úmida também pode ser feita pelo método Colorimétrico, cujo princípio é baseado nos trabalhos de Coleman, ainda em 1926 (NELSON & SOMMERS, 1996). Neste método, o processo ocorre da mesma maneira que na oxidação por dicromato, entretanto a determinação final é feita por espectrofotometria e não por titulação. Essa medição é feita pela intensidade da cor esverdeada produzida pelos íons Cr^{3+} em solução.

Para se quantificar o teor de CO na amostra, curvas de calibração devem ser determinadas e podem ser construídas com diferentes concentrações de sacarose ou baseadas em curvas feitas com teores de carbono determinados pelo WB, ou também por diferentes concentrações de dicromato (ETCHEVERS & ETCHEVERS, 1981; OLIVEIRA & PERMONIAN, 2002).

Etchevers & Etchevers (1981) avaliaram diferentes métodos de determinação de matéria orgânica por oxidação por via úmida onde testaram a quantificação por titulometria e colorimetria, e concluíram que o método WB colorimétrico era o mais indicado para análises de rotina, por utilizar menores quantidades de reagentes, ser simples e de fácil reprodutividade, além de não estar sujeito a erros de titulação.

Duda et al. (2005), comparando métodos titulométricos (como o Walkley & Black e o Mebius) e colorimétricos na determinação do carbono microbiano, concluíram que o colorimétrico apresenta maior precisão e confiabilidade do que os métodos

titulométricos, para amostras com baixos teores de carbono. Machado et al. (2003) determinaram o carbono em diferentes solos tropicais e verificaram que no método colorimétrico os valores de carbono determinados são inferiores aos obtidos pela análise elementar, demonstrando ainda a ineficiência em se determinar o carbono inorgânico ou o orgânico estável à oxidação. Ainda observaram que o método colorimétrico apresenta boa correlação com os métodos WB e analisador elementar.

3.2.4. Método gravimétrico ou perda de massa por ignição

Baseia-se no princípio da perda de carbono por aquecimento e incineração. Essa metodologia foi muito empregada no passado, entretanto, devido a baixa velocidade analítica e dificuldade de automação nos laboratórios ela tem sido abandonada (MIYAZAWA et al., 2000). O aspecto positivo relacionado ao método é a não utilização e/ou obtenção de resíduos potencialmente tóxicos, diminuindo a possibilidade de contaminação do ambiente e desonerando os laboratórios da necessidade de destinação dispendiosa com tratamento de resíduos. Diversos trabalhos têm testado temperaturas de aquecimento para incineração da MOS com resultados diferenciados, variando a temperatura de 250° a 600°C (SILVA et al, 1999; CONCEIÇÃO et al., 1999; DIAS & LIMA, 2004), justificando a necessidade de novos estudos para adaptar essa metodologia aos solos tropicais (CARVALHO JÚNIOR et al., 1997).

Vários estudos demonstram que o método da calcinação superestima os resultados quando comparados ao WB e a análise elementar (CHNS/O). Durante a calcinação (termogravimétrica) a perda de massa dos componentes da matéria orgânica é associada às diferentes faixas de temperatura (MIYAZAWA et al., 2000; SEGNINI et al., 2008). Entre 150°C e 280°C a perda de massa está associada a decomposição dos grupos funcionais carboxílicos e fenólicos dos ácidos húmicos, fúlvicos e hidrocarbonetos. Já na faixa de 380 a 530°C a perda de massa corresponde à perda de água de constituição de hidróxidos metálicos (Fe, Al, Mn e outros), podendo influenciar principalmente em solos altamente intemperizados como aqueles encontrados no Cerrado, que contêm muito desses elementos em sua composição mineral. Miyazawa et al. (2000) e Escosteguy et al. (2007) encontraram em seus estudos correlação positiva entre o método gravimétrico e o WB.

3.2.5. *Análise elementar ou método de Dumas*

Outro método também classificado como oxidação por via seca é aquele realizado por análise elementar, onde normalmente são quantificados os elementos C, H, N, S e O. Este método é baseado na oxidação das amostras em alta temperatura (aproximadamente 1000°C). As amostras são finamente moídas e colocadas em cápsula de estanho, as quais não contém carbono. Após combustão total, os gases contendo cada elemento são separados e as concentrações medidas por diferentes tipos de detectores que variam de acordo com o equipamento/fabricante. Os tipos mais comuns são detectores de condutividade térmica (TCD) e de infravermelho (IR).

São equipamentos que permitem a análise simultânea de C, H, N, S e O presentes tanto em amostras orgânicas quanto inorgânicas, estando nas formas líquidas, gasosas ou sólidas. A combustão da amostra promove a emissão de uma mistura de gases (N₂, CO₂, H₂O e SO₂) que são separados por uma coluna cromatográfica e detectados através de um sensor de termcondutividade, gerando sinal elétrico que é proporcional à quantidade do gás, que posteriormente são convertidos em teores percentuais dos elementos.

O primeiro estudo de comparação entre a combustão seca e os métodos via úmida foi realizado por Kalembasa & Jenkinson (1973) que demonstraram que esse método é mais eficiente na recuperação do carbono orgânico que todos os demais testados. Nelson & Sommers (1996) consideram esse método padrão pela precisão e exatidão dos resultados, além de ser o único método que tem a capacidade de medir o nitrogênio, o hidrogênio e o enxofre simultaneamente com o carbono (CHATTERJEE et al., 2009). Apesar do alto custo inicial (aquisição do aparelho), eles possibilitam que maior número de amostras sejam analisadas em menor tempo quando comparado aos métodos analíticos, com mínimo de variabilidade entre elas (GATTO et al., 2009).

Um problema verificado na determinação de carbono na análise elementar é o fato desse equipamento não distinguir o carbono orgânico do inorgânico. Como esse tipo de análise determina o carbono total do solo, pode ocorrer a superestimação do conteúdo de CO dos solos que receberam calcário recentemente ou daqueles solos mais alcalinos (SCHUMACHER, 2002).

Um método que pode ser empregado e que não apresenta esse tipo de problema é o analisador de carbono TOC (Total Organic Carbon), que mede a quantidade de carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI) (SLEUTEL et al., 2007). O COT é dado pela diferença de CT e CI. A determinação de CT é obtida através da oxidação catalítica

da amostra num tubo de combustão contendo platina, enquanto que o CI é determinado pela reação da amostra com o ácido fosfórico 25%, onde todo o carbono inorgânico é convertido em CO₂. Todo o CO₂ produzido, tanto na oxidação catalítica quanto o proveniente do carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo (FONSECA et al., 2006). Sleutel et al. (2007) em sua ampla revisão afirmam que o analisador TOC subestima a mensuração de carbono em até 6% comparado ao analisador elementar.

Segnini et al. (2008) compararam métodos de determinação de carbono em Latossolos com alto teor de Fe e observaram que os valores de carbono obtidos pelo WB foram menores do que a análise elementar e também pelo analisador TOC, deixando claro que o WB não é capaz de oxidar as formas de carbono do solo que se encontram mais protegidas ou complexadas com a fração mineral, ocorrendo apenas uma oxidação parcial da MO, excluindo carvão e carbonatos.

Gatto et al. (2009) demonstraram que o método que utiliza o analisador elementar é considerado o de maior exatidão, devido aos baixos valores de desvio padrão obtidos. Os autores verificaram alta correlação entre os métodos de dicromatometria com a análise elementar, principalmente com o método WB. Entretanto, existem outros fatores limitantes nesse método que devem ser considerados como a necessidade de moagem muito fina das amostras, que torna o processo mais dispendioso, bem como a utilização de pequena quantidade de amostra (em geral, de 10 a 1000 mg), que podem levar a problemas de representatividade do solo (CHATTERJEE et al., 2009). Considerando essas limitações e a necessidade de se desenvolver uma metodologia cada vez mais precisa, de fácil execução e rápida determinação, os métodos espectroscópicos se tornam cada vez mais estudados (CHATTERJEE et al., 2009).

3.2.6. Métodos espectroscópicos

Devido à grande demanda pela obtenção rápida e econômica de dados para monitoramento ambiental, novas técnicas como a espectroscopia por infravermelho têm sido consideradas como alternativas para complementar ou substituir os métodos analíticos convencionais (COHEN et al., 2005; FERNANDES et al., 2010).

Os métodos espectroscópicos têm sido utilizados em diversos países e apresentam vantagens como elevada acurácia, rapidez na determinação e facilidade de uso (CHATTERJEE et al., 2009). Globalmente, diversos centros públicos e privados de

pesquisa estão se empenhando em desenvolver metodologias mais eficientes, rápidas, de baixo custo e ambientalmente corretas que atendam os preceitos da chamada “química verde” e, que possibilitem ainda, medições dos teores de carbono em centenas de amostras de solos no local de execução do projeto. Dentre as novas metodologias que estão sendo testadas citam-se o Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) (CREMER et al., 2001; HAPKE, 2010); a pirólise acoplada à espectroscopia de massa (HOOVER et al., 2002); a espectroscopia no visível (VIS) (VISCARRA ROSSEL et al., 2006), infravermelho próximo (NIRS), infravermelho médio (MIRS) e espectroscopia Raman; e ainda o Ground Penetration Radar (GPR).

O NIRS atua na região do infravermelho próximo situada entre 700 e 2500 nm, onde a maioria dos materiais orgânicos possuem propriedades de absorção da radiação (SANTOS, 2007). Essa técnica consiste em incidir sobre a amostra um feixe luminoso de radiação na região do infravermelho próximo. Ligações covalentes, combinações e regiões de sobretom das ligações entre os componentes das substâncias orgânicas absorvem essa energia. Para estimar o número e tipo de ligações moleculares na amostra calcula-se o quanto de luz foi emitida pelo NIR e o quanto de luz foi refletida pela amostra (FERNANDES et al., 2010).

O MIR atua na região do infravermelho médio situada entre 2500 a 25000 nm. Segundo Chatterjee et al. (2009) o NIR determina semi-quantitativamente os componentes de compostos orgânicos enquanto o MIR envolve a interpretação espectral das estruturas químicas, sendo mais adequado para fins qualitativos. McCarty et al. (2010) compararam diversos métodos para a determinação de CO em solos do Oeste Africano e concluíram que os métodos por espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIRS) ou médio (MIRS) foram mais precisos para determinar os baixos teores de carbono dos solos da região.

O conteúdo de carbono total utilizando a espectroscopia por infravermelho obtidos por Madari et al. (2005) demonstram que os resultados com infravermelho médio obtiveram melhor correlação com os resultados analíticos devido a uma possível interferência da fração mineral e granulométrica do solo. Todavia neste estudo, apesar de ter sido utilizada grande parte da coleção nacional de solos da Embrapa Solos, não foi possível englobar um número de pontos suficientes para representar todo o bioma Cerrado, onde existe uma variabilidade intrínseca de ecorregiões e tipos de solos.

Além de apresentar resultados superiores para a calibração com o nitrogênio total, o NIRS é uma ferramenta com potencial para quantificar de forma rápida e

satisfatória os conteúdos de argila e areia em Latossolos (MADARI et al., 2006). Os autores concluíram que tanto o NIRS, quanto o DRIFTS tem potencial para utilização em análises de rotina e que podem reduzir os custos das determinações analíticas em até 90 %. Isso demonstra que o NIRS é uma ferramenta que deve ser mais bem explorada como uma alternativa para contornar os problemas analíticos encontrados nas análises de dispersão e de extração do solo pelos métodos tradicionais de análise química (JANIK et al., 1998). Marchão et al. (2010), em estudo para quantificar estoques de carbono e nitrogênio do solo utilizando espectroscopia NIR e a partir do método de combustão a seco encontraram valores satisfatórios do coeficiente de determinação do modelo de predição ($R^2 = 0,94$ para C e N) e demonstraram que a técnica tem potencial para uso em Latossolos.

Alguns fatores como o preparo de amostras e a quantidade de replicatas podem interferir na predição de carbono (BARTHÈS et al., 2006; BRUNET et al., 2007). Barthès et al. (2006) determinaram o teor de carbono pelo método NIRS em diferentes solos tropicais, e concluíram que o preparo da amostra (peneiradas em peneira de 0,2mm) podem aumentar a precisão da previsão de carbono no solo, assim como foi verificado nos estudos de Brunet et al. (2007). Entretanto, para amostras arenosas a moagem não foi benéfica devido a natureza cristalina das areias, que ao serem moídas criam um novo plano de reflexão da luz interferindo na predição de carbono e nitrogênio pelos espectros (BRUNET et al., 2007). Ainda de acordo com esses autores o número de replicatas também pode interferir na precisão da previsão do modelo e observaram que a replicação teve efeito positivo na precisão de validação quando foram utilizadas amostras peneiradas a 2,00mm.

Além das quantificações dos teores de carbono, diversos estudos demonstraram que o NIRS é uma ferramenta com potencial para quantificar de forma rápida e satisfatória os conteúdos de argila e areia, teores de caulinita e gibbsita, além dos teores de nitrogênio do solo (MADARI et al., 2005; MARCHÃO et al., 2010; VENDRAME et al., 2012), demonstrando sua importância no monitoramento de sequestro de carbono ou auxiliando as determinações da mineralogia dos solos.

Para aumentar a confiabilidade e acurácia da metodologia de determinação baseada nas técnicas de NIR e DRIFT, entretanto, torna-se necessário utilizar um conjunto de amostras de solos com características semelhantes, como agrupamento por classe, textura e teor de carbono (MADARI et al., 2005; BRUNET et al., 2007).

Brunet et al. (2007) trabalharam com o agrupamento das amostras em solos mais argilosos e solos mais arenosos, além de também agrupá-los por localidades de amostragem. Dessa forma obtiveram nos grupos de maior homogeneidade coeficientes de variação (CV) menores e maiores coeficientes de determinação (R^2), demonstrando melhor precisão de predição para o carbono e nitrogênio.

O conjunto de resultados obtidos com essas técnicas, bem como a sua correlação com outras metodologias de determinação de carbono, ainda é escasso, principalmente para solos do Cerrado.

3.3. Análise Quimiométrica

A utilização da quimiometria é essencial para determinações quantitativas, sendo grande aliada na utilização dos métodos espectroscópicos. A quimiometria pode ser definida como uma área da Química que usa métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar procedimentos ótimos de medidas e experimentos e extrair o máximo da informação química relevante com a análise de dados.

Em virtude do avanço tecnológico dos instrumentos de análise química, se fazem necessárias técnicas de tratamento de dados mais complexas do ponto de vista matemático e estatístico. A quimiometria permitiu a correlação entre muitas variáveis analisadas simultaneamente, possibilitando a extração de uma quantidade muito maior de informação (SENA et al., 2000). Tem como princípio a utilização de muitas variáveis x (x_1, x_2, \dots, x_n) para quantificar outra variável y . Dessa forma, o uso do espectro de uma amostra, traz vantagens em relação à leitura em somente um comprimento de onda, pois quanto mais medidas por amostra mais acurados podem ser os resultados (DUCKWORTH, 1998).

A aplicação da quimiometria é feita em duas partes: primeiramente analisam-se os métodos descritivos e exploratórios baseados na análise de componentes principais (PCA) e depois são realizadas as análises de métodos de calibração e previsão pela regressão linear múltipla com a regressão em componentes principais (PCR) e a análise de mínimos quadrados parciais (PLS).

A aplicação combinada de técnicas espectroscópicas e mínimos quadrados parciais (PLS) foi introduzida por Haaland e Thomas (1988) para quantificar diferentes compostos químicos. Em 1995, Janick e Skjemstad quantificaram diferentes

propriedades de solos usando a técnica MIRS-PLS, e desde então o PLS associado a dados espectroscópicos vem sendo aplicado como principal método de regressão para estimar atributos físicos, químicos e biológicos em grandes quantidades de amostras de solos (VISCARRA-ROSSEL et al., 2006).

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, R.; GOEDERT, W.J.; LACERDA, M.P.C. Qualidade de um solo sob diferentes usos e sob cerrado nativo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 31:1099-1108, 2007.

BARTHÈS, B.G.; BRUNET, D.; FERRER, H.; CHOTTEA, J.; FELLER, C. Determination of total carbon and nitrogen content in a range of tropical soils using near infrared spectroscopy: influence of replication and sample grinding and drying. **Near Infrared Spectroscopy**, 14:341-348, 2006.

BRUNET, D.; BARTHÈS, B. G.; CHOTTE, J. L.; FELLER, C. Determination of carbon and nitrogen contents in Alfisols, Oxisols and Ultisols from Africa and Brazil using NIRS analysis: Effects of sample grinding and set heterogeneity. **Geoderma**, 139:106-117, 2007.

BRUNETTO, G.; MELO, G.W.; KAMINSKI, J.; FURLANETTO, V.; FIALHO, F.B. Avaliação do método de perda de peso por ignição na análise de matéria orgânica em solos da Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, 36(6):1936-1939, 2006.

CARVALHO, J.L.N.; AVANZI, J.C.; SILVA, M.L.N.; MELLO, C.R.; CERRI, C.E.P. Potencial de sequestro de carbono em diferentes biomas do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 34:277:289, 2010.

CARVALHO JÚNIOR, J.; BRAGANÇA, R.; RIBEIRO, E.; BENITES, V. Comparação entre métodos de determinação de carbono orgânico do solo e das frações húmicas. CD ROM. In: **Anais do Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**, 26, Rio de Janeiro, 1997. Informação, Globalização Uso de Solo. Trabalhos. Rio de Janeiro: SBCS/ EMBRAPA, 1997.

CERRI, C.E.P.; SPAROVEK, G.; BERNOUX, M.; EASTERLING, W.E.; MELILLO, J.M.; CERRI, C.C. Tropical agriculture and global warming: Impacts and mitigation options. **Scientia Agricola**, 64:83-99, 2007.

CHATTERJEE, A.; LAL, R.; WIELOPOLSKI, L.; MARTIN, M.Z.; EBINGER, M.H. Evaluation of different soil carbon determination methods. **Critical Reviews in Plant Science**, 28:164-178, 2009.

COHEN, M.J.; PRENGER, J.P.; DeBUSK, W.F. Visible-near infrared reflectance spectroscopy for rapid, non-destructive assessment of wetland soil quality. **Journal of Environmental Quality**, 34:1422-1434, 2005.

CONCEIÇÃO, M.; MANZATTO, C.V.; ARAÚJO, W.S.; MARTIN NETO, L.; SAAB, S.C.; CUNHA, T.J.F.; FREIXO, A.A. Estudo comparativo de métodos de determinação do teor de matéria orgânica em solos orgânicos do estado do Rio de Janeiro. **Comunicado Técnico**, Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. Disponível em: <www.cnps.embrapa.br/solosbr/pdfs/pesqandamento03_1999.pdf> Acesso em: 02 abr. 2011.

CREMER, D.A.; EBINGER, M.H.; BRESHEARS, D.D.; UNKEFER, P.J.; KAMMERDIENER, S.A.; FERRIS, M.J.; CATLETT, K.M.; BROWN, J.R. Measuring total soil carbon with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Soil Science Society of America Journal**, 30:2202-2206, 2001.

DIAS, J.C. & LIMA, W.N. Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. **Revista Científica da UFPA**, 4:1-16, 2004.

DUCKWORTH, J.H. Spectroscopic quantitative analysis. In: WORKMAN, J.R.J.; SPRINSTEEN, A. (Ed) **Applied spectroscopy: a compact reference for practitioners**. San Diego-USA, Academic Press, 1998, p.93-164.

DUDA, G.P.; MONTEIRO, M.T.; SALVIANO, A.M.; GUERRA, J.G.M. Comparação entre métodos colorimétrico e tritimétricos para determinação de carbono microbiano. **Revista Caatinga**, 18:52-57, 2005.

EITEN, G. Vegetação. The Cerrado vegetation of Brazil. **Botanical Review**, 38:201-341, 1972.

ETCHEVERS, J.D.; ETCHEVERS, G.G. Comparação de métodos de determinação de carbono orgânico no solo. **Agropecuária Técnica**, 2:40-49, 1981.

ESCOSTESGUY, P.A.V.; GALLIASSI, K.; CERETTA, C.A. Determinação de matéria orgânica do solo pela perda de massa por ignição em amostras do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 31:247-255, 2007.

FERNANDES, F.A.; FERNANDES, A.H.B.M.; BUENO SOBRINHO, A.A.; MONTEIRO, H. de C.; SILVA, A.C.G. Uso de espectrometria de refletância no infravermelho próximo (NIRS) na análise de carbono de Neossolos do Pantanal. **Comunicado Técnico**, ISSN 1981-7231, dezembro 2010. Disponível em: <<http://www.cpap.embrapa.br/publicacoes/online/COT86.pdf>> Acesso em: 14 nov. 2011.

FONSECA, J.C.L.; SILVA, M.R.A.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P.; MARCHI, M.R.R. Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). **Eclética Química**, 31:47-52, 2006.

FRANKS, C.D.; KIMBLE, J.M.; SAMSON-LIEBIG, S.E.; SOBECKI, T.M. Organic carbon methods, microbial biomass, root biomass, and sampling design under development. **Natural Resources Conservations Reprinted from Assessment Methods for Soil Science**, Ch. 8, Lewis Publishers, Washington, D. C. 2001.

GATTO, A.; BARROS, N.F. de; NOVAIS, R.F.; SILVA, I.R.; MENDONÇA, E. de S.; VILLANI, E.M. de A. Comparação de métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 33:735-740, 2009.

HAALAND, D.M.; THOMAS, E.V. Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. **Analytical Chemistry**, 60:1193-1202, 1988.

HAPKE, B. Reflectance Methods and Applications. In: **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry** (Second Edition). Elsevier, 2420-2425, 2010.

HOOVER, C.M.; MAGRINI, K.A.; EVANS, R.J. Soil carbon content and character in an old growth forest in northwestern Pennsylvania: a case study introducing pyrolysis molecular beam mass spectrometry (py-MBMS). **Environmental Pollution**, 116:269-275, 2002.

JANIK, L.J., MERRY, R.H., SKJEMSTAD, J.O. Can mid-infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions? **Australian Journal of Experimental Agriculture**, 38:681–696, 1998.

KALEMBASA, S.J.; JENKINSON, D.S. A comparative study of titrimetric and gravimetric methods for the determination of organic carbon in soil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 24:1085-1090, 1973.

LAL, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. **Geoderma**, 123:1-22, 2004.

LOPES, A.S.; COX, F.R. A survey of the fertility status of surface soil under “Cerrado” vegetation in Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, 41:742-747, 1977.

MADARI, B.E.; REEVES III, J.B.; COELHO, M.R.; MACHADO, P.L.O.A.; DE-POLLI, H.; BENITES, V.M.; SOUZA, L.F.; MCCARTY, G.W. Mid and near infrared spectroscopic determination of carbon in diverse set of soil from the Brazilian National Soil Collection. **Spectroscopic Letters**, 38:721-740, 2005.

MADARI, B.E.; REEVES III, J.B.; MACHADO, P.L.O.A.; GUIMARÃES, C.M.; TORRES, E.; MCCARTY, G.W. Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. **Geoderma**, 136, 245-259, 2006.

MACHADO, P.L.O. de A.; CAMPOS, A.C.; SANTOS, F.S. Métodos de preparo de amostras e de determinação de carbono em solos tropicais. Embrapa Solos, **Circular Técnica**, 2003, 9p.

MARCHÃO, R.L.; BECQUER, T.; BRUNET, D.; BALBINO, L.C.; VILELA, L.; BROSSARD, M. Carbon and nitrogen stocks in a Brazilian clayey Oxisol: 13-year effects of integrated crop-livestock management systems. **Soil & Tillage Research**, 103:442-450, 2010.

MARQUELLI, R.P. **O desenvolvimento sustentável da agricultura no Cerrado brasileiro**. 2003. 54f. Monografia (Pós-graduação *Lato Sensu*). ISEA-FGV – Ecobusiness School, Brasília.

MCCARTY, G.W.; REEVES III, J.B.; YOST, R.; DORAISWAMY, P.C.; DOUMBIA, M. Evaluation of methods for measuring soil organic carbon in West African soils. **African Journal of Agricultural Research**, 5:2169-2177, 2010.

MEBIUS, L.J. A rapid method for the determination of organic carbon in soil. **Analytica Chimica Acta**, 22:120-124, 1960.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; OLIVEIRA, E.L.; IONASHIRO, M.; SILVA, A.K. Gravimetric Determination of Soil Organic Matter. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 43:475-478, 2000.

MOREIRA, F.M. de S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. 2.ed. atual. e ampl. Lavras: Ufla, 2006. 729p.

NASCIMENTO, P.C.; LANI, J.L.; MENDONÇA, E.S.; ZOFFOLI, H.J.O.; PEIXOTO, H.T.M. Teores e características da matéria orgânica de solos hidromórficos do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 34:339-348, 2010.

NELSON, D.W. & SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: BLACK, C.A., ed. Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Madison, **Soil Science of America and American Society of Agronomy**, 1996. p.961-1010.

NETTO, I.T.P.; KATO, E.; GOEDERT, W.J. Atributos físicos e químicos de um Latossolo Vermelho-Amarelo sob pastagens com diferentes históricos de uso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 33:1441-1448, 2009.

OLIVEIRA, C.L.F.; PERMONIAN, L.M. Determinação de material orgânica no solo por espectrometria no visível. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, Ano 1, Edição Número 2, 2002. Disponível em: <www.revista.inf.br/agro02/artigos/artigo04.pdf> Acesso em: 30 nov. 2011.

PULROLNIK, K.; BARROS, N.F.; SILVA, I.R.; NOVAIS, R.F.; BRANDANI, C.B. Estoques de carbono e nitrogênio em frações lábeis e estáveis da matéria orgânica de solos sob eucalipto, pastagem e cerrado no Vale do Jequitinhonha – MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 33:1125-1136, 2009.

RESCK, D.V.S.; FERREIRA, E.A.B.; FIGUEIREDO, C.C.; ZINN, Y.L. Dinâmica da matéria orgânica no Cerrado. In: SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A.O. (Editores). **Fundamentos da matéria orgânica do solo – Ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2. ed. revisada e atualizada – Porto Alegre: Metropole, 2008. 654p.

RHEINHEIMER, D.S.; CAMPOS, B.H.C.; GIACOMINI, S.J.; CONCEIÇÃO, P.C.; BORTOLUZZI, E.C. Comparação de métodos de determinação de carbono orgânico total do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32:435-440, 2008.

SANO, E.E.; ROSA, R.; BRITO, J.L.S.; FERREIRA, L.G. Mapeamento semidetalhado do uso da terra do Bioma Cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 43:153-156, 2008.

SANTOS, M. de F. da P. **Desenvolvimento e Validação de Métodos de Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Médio para Caracterização de Lamas de ETAR para Uso Agrícola**. 2007. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biológica) - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007. Disponível em:

<<https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/148619/1/TeseFinal.pdf>> Acesso em: 14 nov. 2011.

SCHUMACHER, B.A. **Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments.** United States - Environmental Protection Agency, 2002. Disponível em: <<http://www.epa.gov/esd/cmb/research/papers/bs116.pdf>> Acesso em: 10 nov. 2011.

SEGNINI, A. **Estrutura e estabilidade da matéria orgânica em áreas com potencial de seqüestro de carbono no solo.** 2007. 131f. Tese (Doutorado em Química Analítica). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SEGNINI, A.; SANTOS, L.M.; da SILVA, W.T.L.; MARTIN NETO, L.; BORATO, C.; de MELO, W.J.; BOLONHEZI, D. Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (Latosolos). **Química Nova**. 31:94-97, 2008.

SENA, M.M.; POPPI, R.J.; FRIGHETTO, R.T.S.; VALARINI, P.J. Avaliação de uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova**, 23:547-556, 2000.

SIQUEIRA NETO, M.; PICCOLO, M.C.; SCOPEL, E.; COSTA JUNIOR, C.; CERRI, C.; BERNOUX, M. Carbono total e atributos químicos com diferentes usos do solo no Cerrado. **Acta Scientiarum Agronomy**, 31:709-717, 2009.

SILVA, A.C.; TORRADO, P.V.; ABREU JUNIOR, J. S. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. **Revista Unifenas Alfenas**, 5:21-26, 1999.

SLEUTEL, S.; NEVE, S.; SINGIER, B.; HOFMAN, G. Quantification of organic carbon in soils: a comparison of methodologies and assessment of the carbon content of organic matter. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, 38:2647-2657, 2007.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5)

VENDRAME, P.R.S.; MARCHÃO, R.L.; BRUNET, D.; BECQUER, T. The potencial of NIR spectroscopy to predict soil texture and mineralogy in Cerrado Latosols. **European Journal of Soil Science**. (Online), 2012.

VISCARRA ROSSEL, R.A.; WALVOORT, D.J.J.; MCBRATNEY, A.B.; JANIKC, L.J.; SKJEMSTADC, J.O. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, 131:59-75, 2006.

YEOMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 19:1467-1476, 1988.

WALKLEY, A. & BLACK, I. A. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid tritration method. **Soil Science**, 37:29-38, 1934.

ZINN, Y. L.; LAL, R.; BIGHAM, J. M.; RESCK, D.V.S. Edaphic controls on soil organic carbon retention in the brazilian Cerrado: soil structure. **Soil Science Society of America Journal**, 71:1215-1224, 2007a.

ZINN, Y. L.; LAL, R.; BIGHAM, J.M; RESCK, D.V.S. Edaphic controls on soil organic carbon retention in the brazilian Cerrado: soil texture and mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, 71:1204-1214, 2007b.

CAPÍTULO I

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS DO CERRADO

Trabalho enviado para a Australian Journal of Soil Research

5. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS DO CERRADO

5.1. Resumo

Atualmente existem diversas metodologias de determinação de carbono orgânico em solos, entretanto, cada método apresenta suas variações, apresentando vantagens e limitações. Dessa forma, a comparação de resultados experimentais quando diferentes métodos são empregados é dificultada, gerando problemas na comparação dos estoques de carbono de solos. Portanto, esse estudo tem como objetivo avaliar os diferentes procedimentos analíticos empregados na determinação de carbono de solos do Cerrado, assim como buscar possíveis correlações existentes entre os protocolos atualmente em uso e suas relações com a mineralogia e textura. Foram utilizadas 54 amostras de solos representativos do bioma Cerrado, coletadas na camada de 0-20 cm. Foram determinados os teores de carbono no solo pelos métodos de combustão úmida - Walkley & Black, Mebius e Colorimétrico, e combustão seca - Análise elementar e Gravimétrico. Nessas mesmas amostras foram determinados os teores de argila, de caulina e óxidos predominantes desses solos (goethita e gibssita), além do teor de nitrogênio total. O método que mais se aproximou do método de referência (Análise Elementar) foi o Mebius (coeficiente de regressão de 87,7%). A mineralogia interfere na determinação de carbono, com ênfase no método Gravimétrico, onde o coeficiente de regressão com a gibssita foi de aproximadamente 90%. O nitrogênio total apresentou boa relação com os métodos de determinação de carbono por via úmida, podendo ser utilizado para estimar os teores de carbono de solos do Cerrado.

Palavras-chave: matéria orgânica do solo, nitrogênio total, estoque de carbono

5.2. Introdução

O Cerrado brasileiro tem sido amplamente utilizado para a produção agropecuária, e com a incorporação de áreas nativas para as atividades agrícolas há a

perda de matéria orgânica do solo com a emissão de gases de efeito estufa (CO₂), havendo a necessidade de acompanhar suas variações no solo (RESCK et al., 2008).

Considera-se que a matéria orgânica do solo (MOS) contém cerca de 58% de carbono em relação a sua massa total, e portanto, a determinação de carbono orgânico total (COT) tem sido utilizada para estimar a fração orgânica do solo (NELSON & SOMMERS, 1996). Atualmente, diversos métodos são utilizados em laboratórios de rotina e pesquisa para determinação do COT desde os métodos clássicos baseados na dicromatometria até outros mais modernos que utilizam analisadores automáticos construídos com esse propósito, como o CHNS/O (CONYERS et al., 2011).

Os métodos de combustão úmida são mais acessíveis, apesar de utilizarem reagentes tóxicos (PIMENTEL et al., 2006). Esses métodos são baseados na redução do dicromato (Cr₂O₇²⁻) por compostos de CO e posterior determinação do cromo não reduzido por titulação de oxirredução com Fe²⁺ ou por técnicas colorimétricas (NELSON & SOMMERS, 1996). O método Walkley & Black (WB), é ainda hoje, o mais empregado em laboratórios de solos devido sua simplicidade e baixo custo. Problemas analíticos devido à titulação, e a geração de resíduos tóxicos tem incentivado o desenvolvimento de outros procedimentos (SEGNINI et al., 2008). O método Mebius apresenta como vantagem a maior recuperação de carbono, atribuído ao processo de aquecimento a que as amostras são submetidas (GATTO et al., 2009). O método Colorimétrico é simples e de fácil reprodutividade, atribuída à leitura em colorímetro ou espectrofotômetro, além de utilizar menores quantidades de reagentes tóxicos, o que o torna um método promissor para utilização em laboratórios de rotina (DUDA et al., 2005; CONYERS et al., 2011).

A utilização de aparelhos automatizados trouxe avanços nas análises. Os analisadores elementares (CHNS/O) permitem determinações análises rápidas e confiáveis através da combustão seca, contudo, o custo de cada análise e a manutenção dos equipamentos é elevado (SEGNINI et al., 2008). Outro método baseado na combustão seca é o gravimétrico, entretanto, devido a baixa velocidade analítica e dificuldade de automação eles são pouco utilizados em laboratórios de rotina (MIYAZAWA et al., 2000). É um método que não utiliza reagente tóxico, o que seria ideal devido as preocupações ambientais atuais.

Cada método apresenta suas vantagens e suas limitações, além de terem diferentes relações com a textura do solo (MADARI et al., 2005), mineralogia (ZINN et al., 2007), formas de uso e diferentes tipos de substratos (CONYERS et al., 2011;

CARMO & SILVA, 2012) por isso, ainda não foi definido um método considerado como o mais preciso e inequívoco. Dessa forma, várias metodologias estão em uso, dificultando a comparação de resultados experimentais quando diferentes métodos são empregados, assim como gerando problemas na comparação dos estoques de C de solos.

Com a ampliação de programas governamentais de incentivo ao uso de sistemas conservacionistas de baixa emissão de carbono, aumenta a necessidade de se acompanhar as variações de carbono no solo, e portanto, a necessidade de se padronizar os valores de carbono através de fatores de regressão linear entre os diferentes métodos.

Portanto, esse estudo tem como finalidade avaliar os diferentes procedimentos analíticos empregados na determinação de carbono de solos do Cerrado com variação na textura e na mineralogia.

5.3. Material e Métodos

5.3.1. Amostras de solo

Cinquenta e quatro amostras de solo na camada de 0-20 cm foram coletadas em áreas representativas de diferentes regiões do bioma Cerrado (Figura 5.1). Para a seleção das amostras, foram levados em consideração classe do solo, o histórico de uso e a sua textura. As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de 2,0 mm para a realização das análises. A análise de textura foi realizada utilizando o método da pipeta, detalhadamente descrito em EMBRAPA (1997).

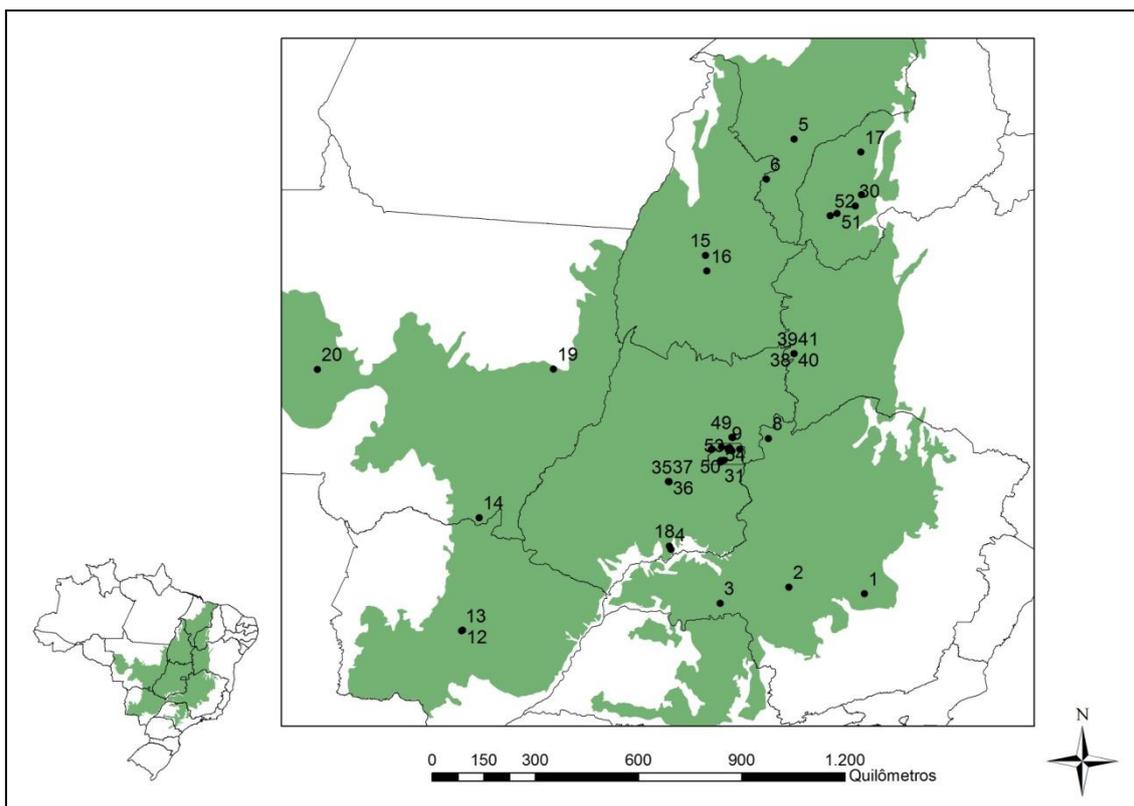


Figura 5.1: Localização dos pontos de coleta de amostras de solo representativas do Cerrado brasileiro.

5.3.2. *Determinação de carbono orgânico do solo*

A determinação do carbono orgânico pelos diferentes métodos foi realizada nos laboratórios de Química do Solo e de Matéria Orgânica do Solo da Universidade de Brasília (UnB) e nos laboratórios da Embrapa Cerrados (CPAC), utilizando três repetições. As análises foram realizadas de acordo com protocolo estabelecido por Embrapa (1997) e Nelson & Sommers (1996), resumidamente apresentados a seguir:

5.3.3. *Walkley & Black*

Foram utilizados quinhentos miligramas de amostra de solo passados em peneira de abertura de malha de 0,5mm, depois dos ajustes de teor de matéria orgânica, e colocados em erlenmeyer de 500 mL. Foram adicionados 10 mL de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) $0,167 \text{ mol L}^{-1}$ e 20 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, agitando bem para garantir a mistura do solo com os reagentes. Após o repouso de 30 minutos adicionaram-se 200 ml de água destilada, 10 mL de H_3PO_4 concentrado e 1 mL de difenilamina 0,16%. A titulação do excesso de dicromato que não foi reduzido foi

realizada com sulfato ferroso amoniacal $[(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 1 mol L^{-1} (Sal de Mohr).

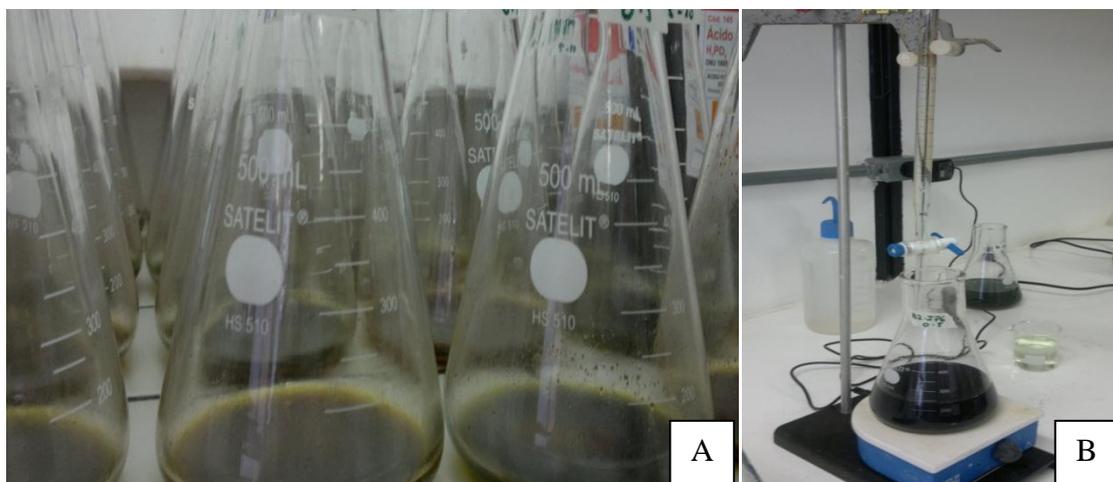


Figura 5.2: Oxidação com ácido sulfúrico e dicromato (A) e titulação com sulfato ferroso amoniacal (B)

5.3.4. *Mebius*

Seguiu-se o mesmo procedimento realizado no WB, porém a digestão da mistura do dicromato de potássio com o ácido sulfúrico foi submetida ao aquecimento externo em chapa aquecedora a 70°C por 30 minutos, sob refluxo. Após esse período foram adicionados água, ácido fosfórico e difenilamina da mesma forma que o WB, sendo o excesso de dicromato não reduzido titulado com sulfato ferroso amoniacal.

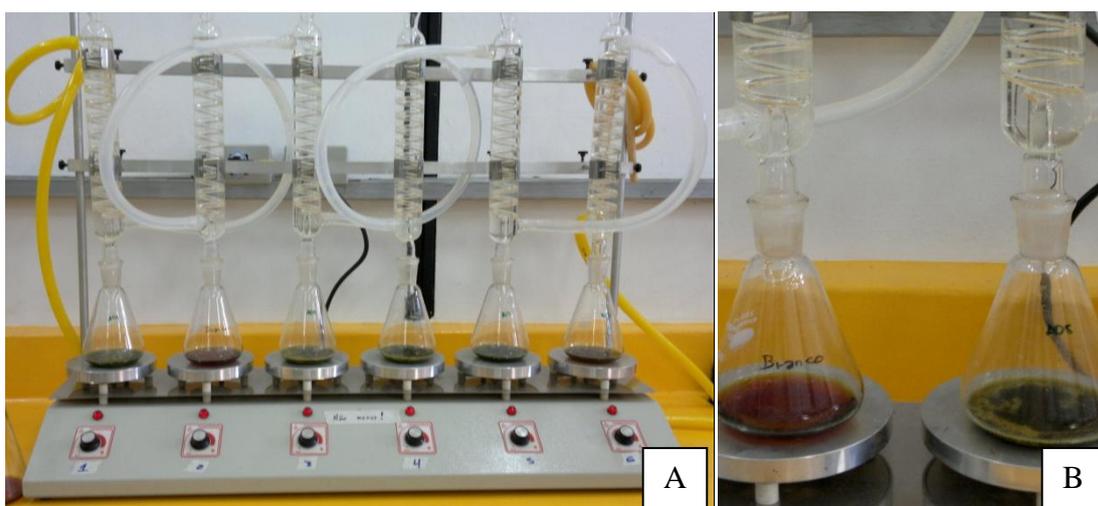


Figura 5.3: Digestão sob aquecimento em chapa aquecedora sob refluxo (A) e detalhe da chapa aquecedora (B)

5.3.5. Colorimétrico

Foi pesado 1g de solo passado em peneira de abertura de malha de 0,5 mm e colocado em erlenmeyer de 250 ml. Adicionaram-se 10 mL de solução (dicromato de sódio $0,667 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido sulfúrico 5 mol L^{-1}), que foram agitados em mesa agitadora com movimento circular horizontal por 10 min com velocidade de 180 rpm. Após a agitação as amostras permaneceram em repouso durante 1 hora, e posteriormente, foram adicionados 50 mL de água destilada. Após a decantação, coletou-se o sobrenadante, que foi transferido para a cubeta do colorímetro fotoelétrico B220, com filtro de transmitância de 660 nm. A partir da curva padrão com solução de glicose foram determinados os teores de carbono orgânico do solo.

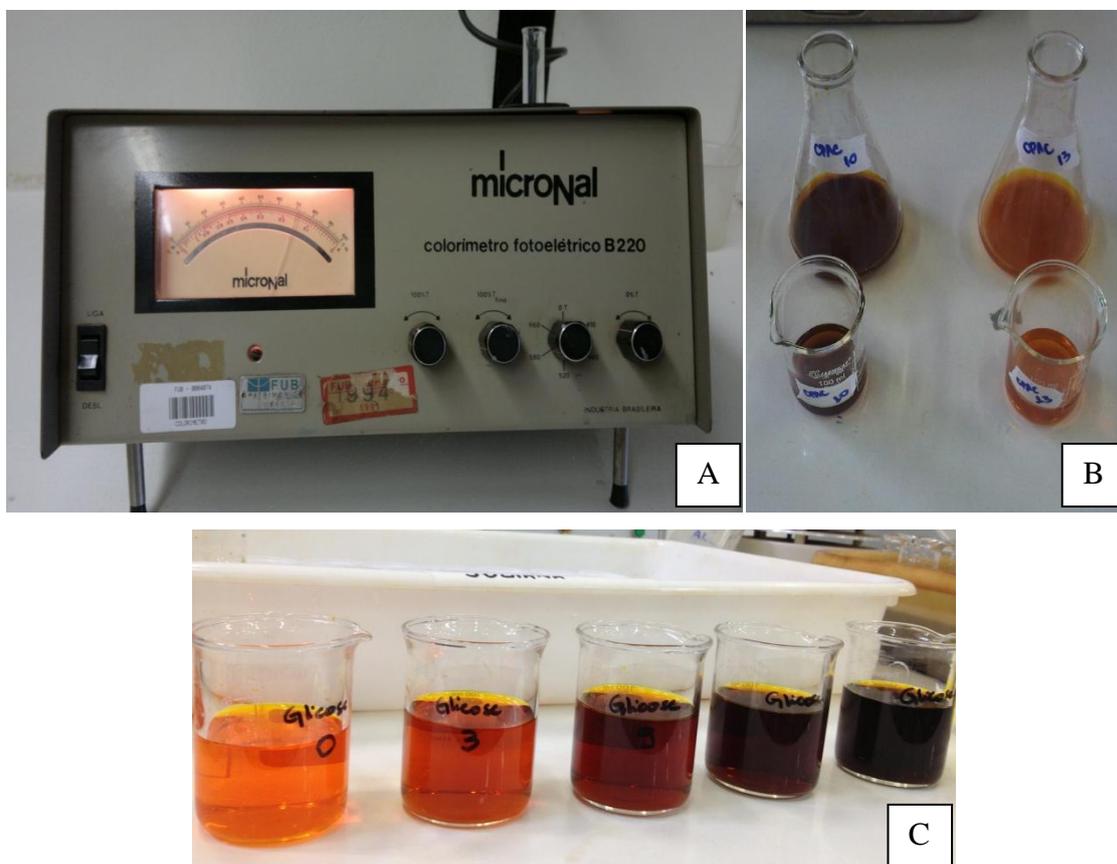


Figura 5.4: Colorímetro fotoelétrico (A); digestão da solução de ácido sulfúrico e dicromato de sódio (B) e concentrações de glicose para cálculo da curva de calibração(C)

5.3.6. Gravimétrico ou Perda de massa por ignição

Foram pesados 4 g de solo passados em peneira de abertura de malha de 2 mm que foram ainda secos a 105°C . Testes preliminares foram realizadas em peneiras de

malha de 0,5 mm e 2,0 mm não sendo verificada diferença nos teores de MOS entre as malhas. Dessa forma optou-se pela malha de 2,0 mm considerando a praticidade na execução. As amostras foram submetidas à calcinação por 5h na temperatura de 300°C (MIYAZAWA et al., 2000 adaptado). Posteriormente, pesaram-se as amostras e a diferença entre a massa inicial e a massa final correspondeu ao teor de carbono do solo.

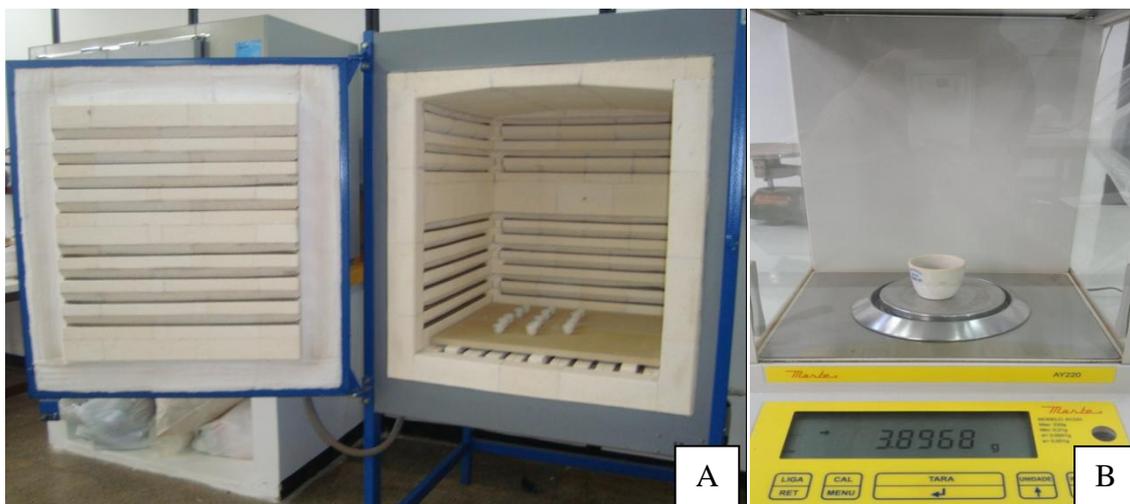


Figura 5.5: Mufla (A) e balança de precisão (B)

5.3.7. Análise elementar (CNHS/O)

Foram pesados aproximadamente 30 mg de solo macerado, passados em peneira de 0,149 mm. As amostras foram colocadas em cápsulas de estanho e a digestão do material foi feita em câmara de combustão em temperatura de aproximadamente 975°C. Os gases foram detectados por um sensor de termocondutividade e convertidos em porcentagem de carbono, em um analisador automático modelo PE 2400 Series II CHNS/O (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA).



Figura 5.6: Aparelho CHNS/O Perkin Elmer e balança de precisão.

5.3.8. Cálculo do fator de correção

Posteriormente às determinações de carbono, foi calculado um fator de correção (GATTO et al., 2009) entre os métodos considerando o método CHNS/O como referência pela seguinte forma:

$$f = Y/Y_1$$

em que f = fator de correção; Y = teor de carbono do solo determinado pelo método CHN; e Y_1 = teor de carbono determinado pelos demais métodos (WB, Mebius, Colorimétrico e Gravimétrico).

5.3.9. Análise mineralógica

A determinação dos teores de gibbsita, goethita e caulinita foi realizada por termogravimetria, com base na perda de massa associada aos picos endotérmicos resultantes da desidroxilação desses minerais nas temperaturas de 250-300, 300-350 e 500°C, respectivamente (KARATHANASIS & HARRIS, 1994). Os termogramas foram obtidos num equipamento TGA 50 da Shimadzu na Embrapa Cerrados. As amostras foram acondicionadas em célula de alumina com capacidade para 20 mg, sob atmosfera de nitrogênio em fluxo constante. O intervalo de temperatura de análise foi entre a temperatura ambiente e 800°C, numa taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Alguns termogramas são demonstrados em anexo (Figura Anexo 1).

5.3.10. Determinação de nitrogênio total

O nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl. Foi pesado 0,5 grama de amostra de terra fina seca ao ar passada em peneira de abertura de malha 0,5 mm. A digestão foi realizada em bloco digestor à temperatura de 350°C e a destilação com NaOH 10 mol L⁻¹ e solução de ácido bórico 2%. A titulação das amostras foi realizada com ácido sulfúrico 0,025 mol L⁻¹.

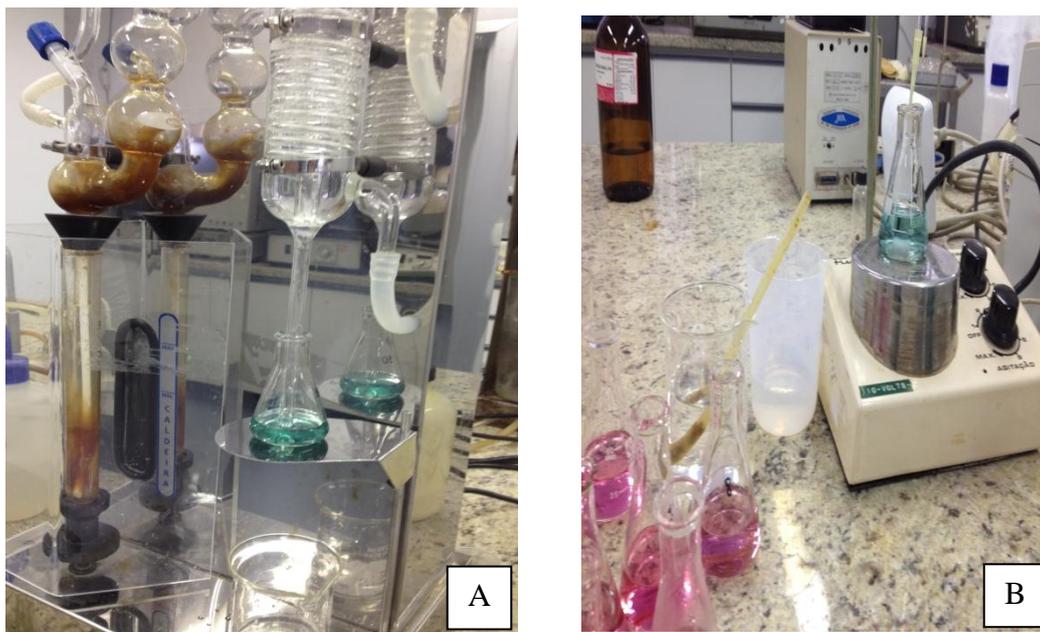


Figura 5.7: Digestor de Kjeldahl (A) e titulação de com ácido sulfúrico (B).

5.3.11. Análise Estatística

As análises foram realizadas utilizando-se o programa XLSTAT 2011 (ADDINSOFT, 2011). Os dados foram ajustados por regressões lineares tomando os valores de C obtidos pelo método da análise elementar como variável independente na comparação entre métodos.

5.4. Resultados e Discussão

5.4.1. Teores de carbono e relação entre métodos

Os maiores teores de carbono foram obtidos pelo método de combustão a seco (análise elementar) independente da classe ou forma de uso do solo (Tabela 5.1). Esse método analítico tem sido bastante usado em estudos de determinação de C do solo, visto que sua combustão à temperatura de aproximadamente 925°C oxida todo o C das amostras, tanto as formas orgânicas quanto as inorgânicas, sendo, portanto, considerado como método padrão de referência (Mc CARTY et al., 2010). A média do carbono orgânico (CO) para as amostras avaliadas pelo método da composição elementar foi de 22,98 g kg⁻¹, com valores próximos àqueles observados para outros solos do Cerrado (LOPES & COX, 1977; SIQUEIRA NETO et al., 2009).

Tabela 5.1: Carbono orgânico obtido pelos diferentes métodos.

Métodos	Valor	Valor	Média	DP
	Mínimo	Máximo		
C _{CHNS/O}	5,80	54,00	22,98	9,47
CO _{WB}	3,62	47,12	15,55	8,91
CO _{Mebius}	4,65	50,95	17,69	9,76
CO _{Colorimétrico}	3,62	46,52	16,42	10,21
CO _{Gravimétrico}	6,15	126,31	51,19	33,76

Comparando os métodos por digestão úmida observou-se que os teores de CO do solo obtidos pelo método Mebius foram maiores que os demais (Walkley & Black e Colorimétrico), evidenciando a eficiência do aquecimento das amostras, que se mantém constante durante o processo de oxidação do material. Em média, a recuperação de C determinado pelo Mebius foi 15% maior que os resultados obtidos pelo WB (Tabela Anexo 1), diferentemente dos apresentados por Nelson & Sommers (1996), cuja recuperação foi, em média, 30% maior. Essa menor recuperação pode ser atribuída ao tipo de C existente em solos do Cerrado, onde grande parte está estabilizada em forma inerte como carvão e microagregada ao solo (JANTALIA et al., 2007) e o aquecimento externo não é suficiente para oxidar totalmente essas formas de C.

A temperatura utilizada no método Mebius nesse estudo foi de 70°C, diferente do utilizado no estudo original que foi acima de 100°C. Essa temperatura foi determinada a partir de estudo no qual acima de 70°C foi verificada a degradação do dicromato, o que poderia levar a superestimativa dos resultados com a titulação do sulfato ferroso amoniacal.

Na Figura 5.8 são apresentadas as correlações entre os teores de C obtidos pelo método de análise elementar e aqueles dos diferentes métodos de determinação. Observa-se que o método que mais se aproximou da análise elementar foi o Mebius com R^2 de 87,7%, justificado pelo aquecimento externo em refluxo (CHATERJEE et al., 2009; GATTO et al., 2009; CONYERS et al., 2011). Maiores valores de regressão entre os mesmos métodos foram obtidos por Rheinheimer et al. (2008), porém com menor número de amostras utilizado. A regressão obtida por esses autores entre a análise elementar e o Mebius apresentou coeficiente de 97%, o que demonstra maior aproximação do método Mebius na recuperação de carbono em relação ao método de referência.

Em relação ao método de referência (CHNS/O), nas classes de solo estudadas, os métodos baseados na digestão úmida tenderam a subestimar os teores de CO, enquanto que o método gravimétrico superestimou esses teores, o que foi observado também em outros estudos (SILVA et al., 1999; GATTO et al., 2009; MC CARTY et al., 2010).

Nos métodos por digestão úmida a oxidação do C, com ou sem aquecimento, não é completa, determinando essencialmente o CO. A oxidação com o dicromato de potássio promove apenas a oxidação parcial do carbono, tendo em vista que o C das frações orgânicas protegidas pela fração mineral, o C em forma de carvão e o CI (carbonatos) não são atacados totalmente durante a digestão ácida (SEGNINI et al., 2008). Sendo assim, o método com aquecimento pode ser utilizado de forma confiável e eficiente para a determinação do CO em solos, sem a superestimação de resultados pela oxidação do CI (CONYERS et al., 2011). No entanto, o método utiliza os compostos tóxicos que apresentam problema para as pessoas envolvidas nas análises, além da necessidade de adequado descarte dos resíduos.

O fator de correção (GATTO et al., 2009) observado para os métodos WB e Colorimétrico foi de 1,62 (Tabela 5.2), demonstrando que o método Colorimétrico apresentou eficiência similar ao WB. Portanto, é um método que pode ser uma alternativa viável nos laboratórios de rotina, visto que apresenta maior praticidade e

reprodutividade, além de reduzir o uso de reagentes tóxicos. Além disso, o método Colorimétrico demonstrou relação positiva com o método de referência ($R^2 = 85\%$). Outros estudos demonstraram que é possível associar os métodos de digestão úmida com a leitura por espectrofotômetro (CONYERS et al., 2011; ABREU et al., 2012), permitindo uma forma mais simples de determinação de carbono nos solos ao invés da titulação.

Sabe-se que apenas entre 60 e 86% do CO do solo é oxidado pelo método WB e que um fator médio de correção de 1,32 é necessário para obter valores reais de CO do solo (WALKLEY & BLACK, 1934). Entretanto essa recuperação pode variar dependendo da classe de solo e do teor de argila como foi demonstrado no presente estudo. Assim, Conyers et al. (2011) sugerem que os resultados do WB devem ser considerados como carbono facilmente oxidável e que nenhuma tentativa de converter para o carbono total deve ser feita devido a grande variação dos tipos de solos existentes.

O método que apresentou menor coeficiente de regressão com o método referência foi o gravimétrico. O baixo valor do coeficiente ($R^2 = 67\%$) pode ser atribuído à grande variação de perda de massa. Em solos que a fração mineral é maior que a fração orgânica, é provável que alguns de seus componentes percam parte da água higroscópica da estrutura mineral em razão das altas temperaturas. Essa perda de massa resultante da volatilização da água higroscópica é contabilizada juntamente com a massa de compostos orgânicos perdidos na forma de CO_2 , o que implica em superestimação do teor de matéria orgânica da amostra (MIYAZAWA et al., 2000; MELO et al., 2008).

Jankauskas et al. (2008) e Pereira et al. (2006) obtiveram correlações de 80% e 94%, respectivamente, entre o C obtido pela análise elementar e o gravimétrico. Entretanto, deve-se ressaltar que no presente estudo uma grande diversidade de solos do bioma Cerrado foi utilizada.

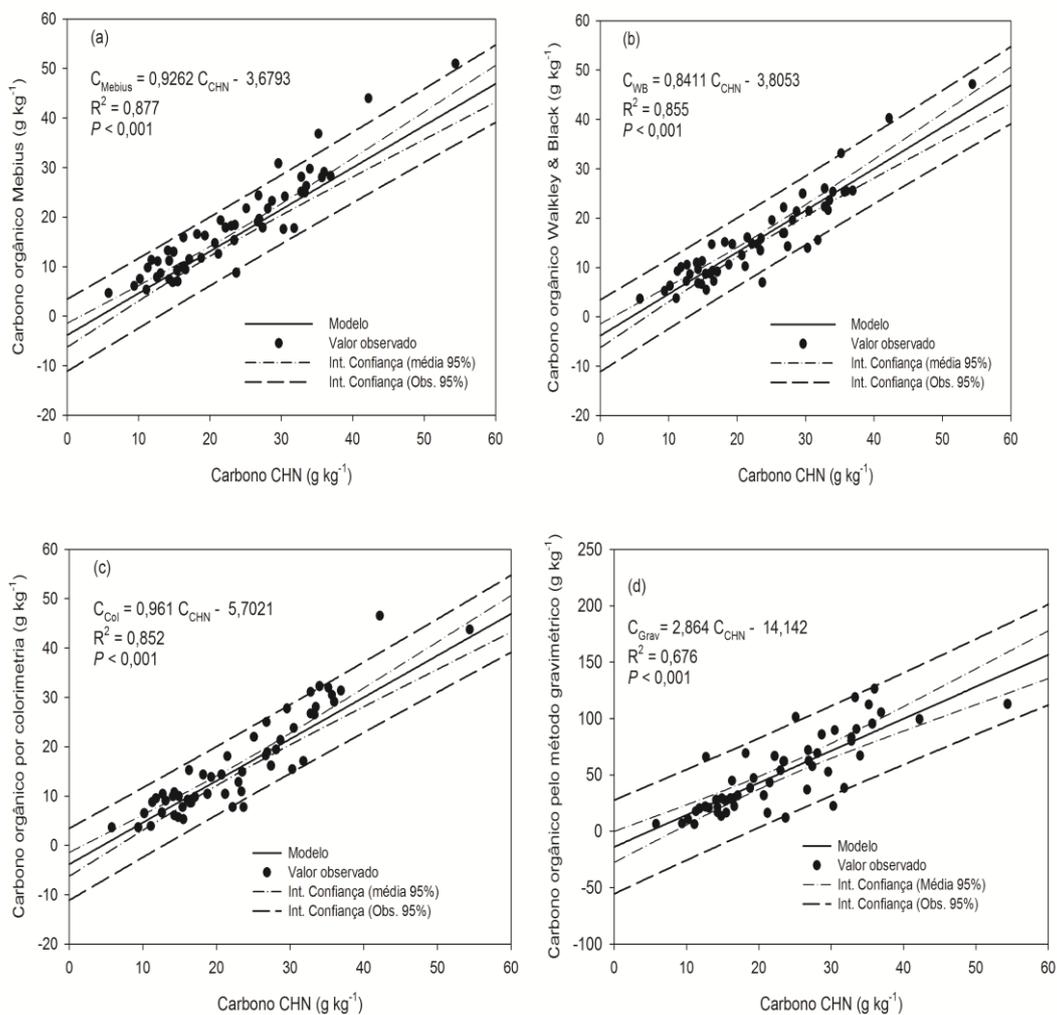


Figura 5.8: Correlações entre os teores de carbono obtidos pelo método de referência (Análise elementar – CHN) e aqueles obtidos pelos métodos alternativos. a – Mebius, b – Walkley e Black, c – Colorimétrico, d – Gravimétrico

Tabela 5.2: Médias de fatores de correção entre o método de referência (CHNS/O) e os outros métodos em estudo.

	WB	ME	COL	GRAV
Média	1,62	1,40	1,62	0,61

Legendas: CHNS/O – Análise elementar/ WB – Walkley & Black/ ME – Mebius/ COL – Colorimétrico/ GRAV – Gravimétrico

5.4.2. Índices de correlações entre métodos

Na Tabela 5.3 são apresentadas as equações lineares que relacionam os teores de C obtidos pelos diferentes métodos e seus respectivos coeficientes de regressão linear.

Observa-se que entre os métodos baseados na digestão úmida as correlações foram maiores que 90%, mostrando que as reações de oxidação e recuperação de carbono são semelhantes (GATTO et al., 2009; SAMPAIO et al., 2012) Essa comparação de métodos só é possível quando o teor de carbono determinado pelos diferentes métodos para qualquer tipo de solo (classe textural) é mensurado por massa (SAMPAIO et al., 2012). Quando são mensurados por volume (cachimbos) pode ocorrer imprecisões (subestimações) devido as densidades diferentes do mesmo solo em condições de campo (RAIJ & GROHMANN, 1989),

O método gravimétrico apresentou os menores coeficientes de regressão com os demais métodos, entretanto, houve uma estabilidade entre todos os métodos testados, apresentando coeficiente em torno de 70%.

Tabela 5.3: Correlações lineares entre os teores de carbono obtidos por diferentes métodos .

Relações Métodos	Equação	R ²
CHN x WB	$C_{WB} = 0,8411C_{CHN} - 3,8053$	0,855*
CHN x ME	$C_{ME} = 0,9262C_{CHN} - 3,6793$	0,877*
CHN x COL	$C_{COL} = 0,961 C_{CHN} - 5,7021$	0,852*
CHN x GRAV	$C_{GRAV} = 2,864C_{CHN} - 14,142$	0,676*
WB x CHN	$C_{CHN} = 1,0171 C_{WB} + 7,1666$	0,855*
WB x ME	$C_{ME} = 1,0841 C_{WB} + 0,7752$	0,994*
WB x COL	$C_{COL} = 1,1139 C_{WB} - 0,9137$	0,947*
WB x GRAV	$C_{GRAV} = 3,3156 C_{WB} + 0,1945$	0,749*
ME x CHN	$C_{CHN} = 0,9473 C_{ME} + 6,2808$	0,877*
ME x WB	$C_{WB} = 0,9168 C_{ME} - 0,6177$	0,994*
ME x COL	$C_{COL} = 1,0241 C_{ME} - 1,6498$	0,946*
ME x GRAV	$C_{GRAV} = 3,0496 C_{ME} - 2,023$	0,750*
COL x CHN	$C_{CHN} = 0,8867 C_{COL} + 8,4279$	0,852*
COL x WB	$C_{WB} = 0,8499 C_{COL} + 1,5946$	0,947*
COL x ME	$C_{ME} = 0,9239 C_{COL} + 2,4635$	0,946*

COL x GRAV	$C_{\text{GRAV}} = 2,8711 C_{\text{COL}} + 4,6219$	0,737*
GRAV x CHN	$C_{\text{CHN}} = 0,2362 C_{\text{GRAV}} + 10,717$	0,676*
GRAV x WB	$C_{\text{WB}} = 0,2261 C_{\text{GRAV}} + 3,8038$	0,750*
GRAV x ME	$C_{\text{ME}} = 0,2459 C_{\text{GRAV}} + 4,8587$	0,750*
GRAV x COL	$C_{\text{COL}} = 0,2566 C_{\text{GRAV}} + 3,081$	0,737*

Legendas: CHN – Análise elementar/ WB – Walkley & Black/ ME – Mebius/ COL – Colorimétrico/ GRAV – Gravimétrico / * Significativo a 5% de probabilidade.

5.4.3. *Relação entre a mineralogia e o teor de carbono do solo obtido por diferentes métodos*

Na Tabela 5.4 são apresentadas as relações entre os minerais determinados pela análise termogravimétrica (ATG) e as relações com os métodos em estudo. A melhor relação foi observada entre a gibbsita e o C obtido pelo método gravimétrico, cujo coeficiente de regressão linear foi de 90%. A relação entre gibbsita e o C obtido pelos demais métodos foi em torno de 50%. Esses resultados demonstraram uma forte interferência do tipo de mineral nos teores de C obtidos pela gravimetria.

Em solos tropicais altamente intemperizados, que contêm grandes quantidades de caulinita e aluminossilicatos hidratados, como a gibbsita e a goethita, é comum verificar a superestimação dos teores de C por esse método (MELO et al., 2008).

Os intervalos de desidroxilação da gibbsita ficam geralmente entre 200 a 300°C (MARTINS, 2000; SLEUTEL et al., 2007), mesma faixa de temperatura considerada nesse estudo. Na Figura 5.9 observa-se a regressão linear dos valores de carbono obtidos pelo método gravimétrico e o teor de gibbsita obtido nos solos em estudo. Esse valor de regressão de aproximadamente 90% justifica a superestimação do método, demonstrando que pode estar ocorrendo a perda de massa da desidroxilação da gibbsita além da perda de massa atribuída a combustão da MOS.

A relação goethita e C pelos diferentes métodos seguiu a mesma relação que a encontrada para a gibbsita, porém, o R^2 para o método gravimétrico foi de 65%.

A caulinita apresentou baixa relação com o C obtido pelos diferentes métodos, demonstrando pouca interferência desse mineral na determinação do C pelos diferentes procedimentos. O método gravimétrico apresentou o menor coeficiente de regressão entre a caulinita, o que pode ser explicado pela utilização de temperatura que não altera a perda estrutural desse mineral durante a calcinação.

Para os Latossolos desse estudo, os valores obtidos pela análise termogravimétrica revelam teores médios de caulinita de 467,0 g kg⁻¹ e de gibbsita de 205,4 g kg⁻¹, apresentando, portanto, teores de caulinita superiores aos de gibbsita em aproximadamente 90% dos solos. Esse fato sugere cautela na generalização da riqueza em gibbsita dos Latossolos do Cerrado e na classificação desses solos como oxídicos. Esses valores de caulinita e gibbsita estão de acordo com os resultados verificados por Gomes et al. (2004) e Vendrame et al. (2011).

Tabela 5.4: Relações entre minerais dos solos e carbono obtido por diferentes métodos

Relações Minerais x Métodos	Equação	R ²
GIB x CHN	$C_{\text{CHN}} = 0,4896 \text{ GIB} + 12,883$	0,516*
GIB x ME	$C_{\text{ME}} = 0,5103 \text{ GIB} + 6,9372$	0,556*
GIB x WB	$C_{\text{WB}} = 0,4682 \text{ GIB} + 5,7303$	0,553*
GIB x COL	$C_{\text{COL}} = 0,5329 \text{ GIB} + 5,2349$	0,546*
GIB x GRAV	$C_{\text{GRAV}} = 2,2597 \text{ GIB} + 4,6572$	0,894*
GOE x CHN	$C_{\text{CHN}} = 0,802 \text{ GOE} + 4,2899$	0,586*
GOE x ME	$C_{\text{ME}} = 0,7864 \text{ GOE} - 0,9391$	0,551*
GOE x WB	$C_{\text{WB}} = 0,7249 \text{ GOE} - 1,5657$	0,554*
GOE x COL	$C_{\text{COL}} = 0,8718 \text{ GOE} - 4,1614$	0,612*
GOE x GRAV	$C_{\text{GRAV}} = 2,9665 \text{ GOE} - 17,804$	0,647*
CAU x CHN	$C_{\text{CHN}} = 0,3036 \text{ CAU} + 9,5306$	0,165*
CAU x ME	$C_{\text{ME}} = 0,2983 \text{ CAU} + 4,1701$	0,156*
CAU x WB	$C_{\text{WB}} = 0,2675 \text{ CAU} + 3,4876$	0,149*
CAU x COL	$C_{\text{COL}} = 0,2794 \text{ CAU} + 3,8573$	0,124*
CAU x GRAV	$C_{\text{GRAV}} = 0,6519 \text{ CAU} + 23,172$	0,062*

Legendas: GIB- Gibbsita/ GOE – Goethita/ CAU – Caulinita/ CHN – Análise elementar/ WB – Walkley & Black/ ME – Mebius/ COL – Colorimétrico/ GRAV – Gravimétrico / * Significativo a 5% de probabilidade.

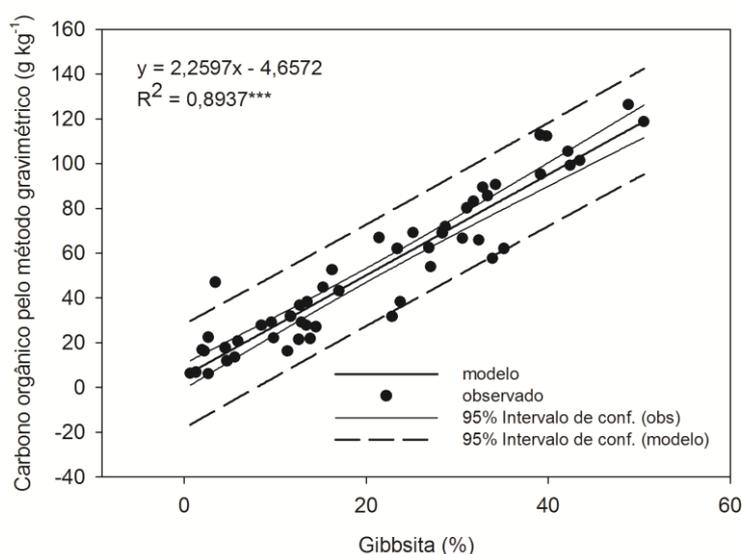


Figura 5.9: Relação entre os teores de carbono quantificados pelo método Gravimétrico e de gibbsita de 54 solos do Cerrado com significância de 95% de probabilidade.

5.4.4. Relação entre teor de argila e carbono do solo obtido por diferentes métodos

Houve relação positiva entre o teor de argila e o C obtido pelos diferentes métodos (Tabela 5.5). No entanto, os valores de R^2 foram baixos comparados com resultados apresentados por diferentes autores para solos do Cerrado (ZINN et al., 2007; REIN, 2008).

A textura do solo influencia grandemente na retenção da matéria orgânica pela formação de complexos organo-minerais favorecidos por compostos humificados. Nos solos estudados por Rein (2008) foi observado que à medida que se aumenta a proporção de argila ao longo do perfil do solo, o conteúdo de CO nos solos também aumenta na mesma proporção. A relação linear entre o teor de argila e o conteúdo de carbono para a camada de 0-20 cm foi de 81,7% ($n = 20$, $P < 0,0001$), enquanto que presente estudo os valores de coeficiente de regressão não ultrapassaram 58%.

O baixo valor de regressão entre os métodos de determinação de carbono orgânico e o teor de argila pode ser atribuído à grande variabilidade dos solos estudados, que se distinguem pelas diferentes classes e distribuição espacial.

Tabela 5.5: Relações entre teor de argila e carbono do solo obtido por diferentes métodos e entre os minerais.

Relações	Equação	R ²
Argila x CHN	$C_{\text{CHN}} = 0,244 \text{ ARGILA} + 11,342$	0,251*
Argila x WB	$C_{\text{WB}} = 0,2613 \text{ ARGILA} + 3,1037$	0,347*
Argila x ME	$C_{\text{ME}} = 0,2856x \text{ ARGILA} + 4,0282$	0,351*
Argila x COL	$C_{\text{COL}} = 0,2912 \text{ ARGILA} + 2,5353$	0,329*
Argila x GRAV	$C_{\text{GRAV}} = 1,2927 \text{ ARGILA} - 9,5359$	0,580*

Legendas: GIB- Gibbsita/ GOE – Goethita/ CAU – Caulinita/ CHN – Análise elementar/ WB – Walkley & Black/ ME – Mebius/ COL – Colorimétrico/ GRAV – Gravimétrico/ *Significativo a 5% de probabilidade

5.4.5. *Uso do solo e relação entre os métodos*

Na Figura 5.10 é apresentada a análise de componentes principais (ACP) onde foram analisados o teor de carbono de cada amostra para os diferentes métodos classificados pelo tipo de uso do solo. Observa-se que não houve um agrupamento quando comparados todos os métodos, em conjunto, demonstrando que não há uma relação entre os tipos de metodologias e o uso do solo no Cerrado. Dessa forma, pode-se inferir que o uso agrícola de solos do Cerrado com a entrada de corretivos de acidez à base de carbonatos, além das demais práticas agrícolas, não interferem na recuperação de carbono obtida pelos diferentes métodos. Além disso, esses resultados indicam a necessidade de novos estudos nos quais sejam selecionadas áreas nativas e agrícolas agrupadas por classes texturais e tipos de uso.

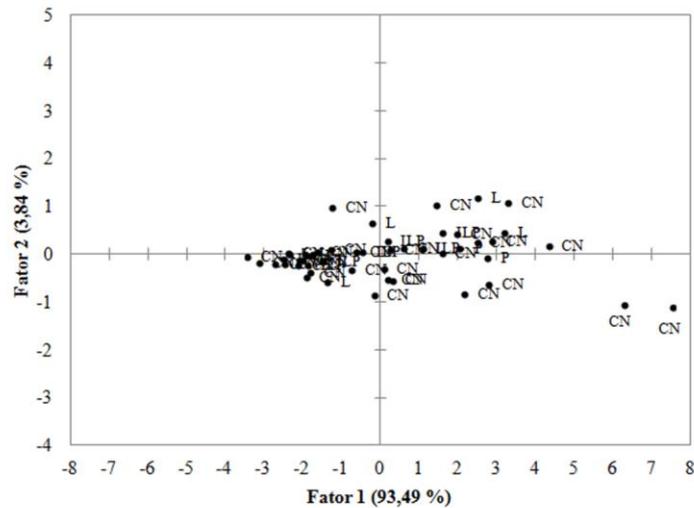


Figura 5.10: Análise de componentes principais do teor de carbono orgânico obtido pelos diferentes métodos e classificados por tipo de uso do solo. (CN – Cerrado Nativo/ L- Lavoura/ P – pastagem/ ILP – Integração Lavoura-Pecuária)

A ausência de um padrão de distinção entre áreas nativas e agrícolas nos métodos de determinação de C em solos do Cerrado apresentada na Figura 5.10, é reforçada pelos dados apresentados na Tabela 5.6.

Sabe-se que o tipo de uso do solo interfere no acúmulo de carbono no solo (CARVALHO et al., 2010), como também na labilidade desse carbono devido as mudanças em seus diferentes compartimentos (FIGUEIREDO et al., 2010; COSER et al., 2012). Entretanto, mesmo em solos sob cerrado nativo, onde há grande acúmulo de carbono inerte na forma de carvão, não é verificada a interferência dessa forma estável de carbono nas relações entre os métodos. As pequenas diferenças nos R^2 das correlações em áreas nativas e em agroecossistemas, para os teores de carbono, indicam que as relações dos teores de carbono entre os diferentes métodos se mantem, independente do uso do solo no Cerrado.

Tabela 5.6: Relações entre carbono do solo sob cerrado nativo e uso agropecuário obtido por diferentes métodos.

Solo sob cerrado nativo		
Relações	Equação	R²
CHN x WB	$C_{WB} = 0,8719 C_{CHN} - 4,5218$	0,852*
CHN x ME	$C_{ME} = 0,9605 C_{CHN} - 4,4591$	0,877*
CHN x COL	$C_{COL} = 0,9437 C_{CHN} - 4,8029$	0,852*
CHN x GRAV	$C_{GRAV} = 2,6407 C_{CHN} - 11,657$	0,640*
Solo sob uso agropecuário		
Relações	Equação	R²
CHN x WB	$C_{WB} = 0,7535 C_{CHN} - 1,897$	0,870*
CHN x ME	$C_{ME} = 0,8276 C_{CHN} - 1,5569$	0,884*
CHN x COL	$C_{COL} = 0,9749 C_{CHN} - 6,8281$	0,838*
CHN x GRAV	$C_{GRAV} = 3,795 C_{CHN} - 29,386$	0,831*

Legendas: CHN – Análise elementar/ WB – Walkley & Black/ ME – Mebius/ COL – Colorimétrico/ GRAV – Gravimétrico/ * Significativo a 5% de probabilidade

5.4.6. Relações entre o nitrogênio total e os teores de carbono obtidos por diferentes métodos

Na Figura 5.11 são apresentadas as relações entre o nitrogênio total (NT) e os teores de carbono determinado pelos diferentes métodos. Observou-se uma relação positiva entre os teores de carbono e o NT para todos os métodos estudados. Quanto maior o teor de carbono no solo, maiores foram os teores de nitrogênio, demonstrando a íntima relação entre esses dois componentes da matéria orgânica do solo.

As relações entre métodos de carbono e o teor de nitrogênio total foram maiores para os métodos baseados na combustão úmida, pois essas metodologias tendem a utilizar um processo de oxidação semelhante ao utilizado na determinação de NT. Os coeficientes de regressão linear entre os métodos é bastante significativa, com R² de 96% para os métodos WB e Mebius e 90% para o colorimétrico.

Existem várias metodologias para a determinação do CO em solos, enquanto que para a determinação de NT a forma mais utilizada em laboratório de rotina é o método de Kjeldahl. Entre os métodos de combustão úmida, a relação foi positiva e estável,

permitindo que a partir desses resultados seja possível a predição do teor de CO dos solos a partir de dados de nitrogênio total em solos do Cerrado.

A dinâmica do nitrogênio no solo é semelhante a do carbono, pois na sua grande maioria encontra-se no solo na forma orgânica, em torno de 95% (CANTARELLA, 2007). Os ciclos biogeoquímicos do carbono e do nitrogênio são relacionados, pois o nitrogênio atua como modulador do ciclo do carbono, em virtude da decomposição dos substratos do solo. A relação C/N dos substratos interfere na decomposição dos materiais, pois quanto mais avançada for a decomposição, menor é a relação C/N, significando que maior será o teor de nitrogênio do material.

Estudos que compararam diferentes métodos de determinação de carbono em substratos orgânicos (CONYERS et al., 2011; CARMO & SILVA, 2012) demonstraram que quanto maior a labilidade do material, maior será a captura de carbono pelos métodos por oxidação úmida (COSER et al., 2012). Esses resultados permitem inferir que a maior recuperação de carbono está relacionada com a qualidade do material (relação C/N), demonstrando mais uma vez as relações do NT com os métodos de determinação de carbono orgânico do solo.

Além disso, o nitrogênio também é importante indicador de qualidade do solo devido sua sensibilidade às alterações das condições ambientais, em consequência dos inúmeros processos químicos e biológicos que controlam sua disponibilidade e perda (CANTARELLA, 2007).

Essa elevada relação entre os teores de nitrogênio e carbono numa grande amplitude de amostras representativas do Cerrado, por meio de diferentes métodos de determinação de carbono, permite destacar que a determinação de nitrogênio total também pode ser utilizado para estimar os teores de carbono de solos desse bioma.

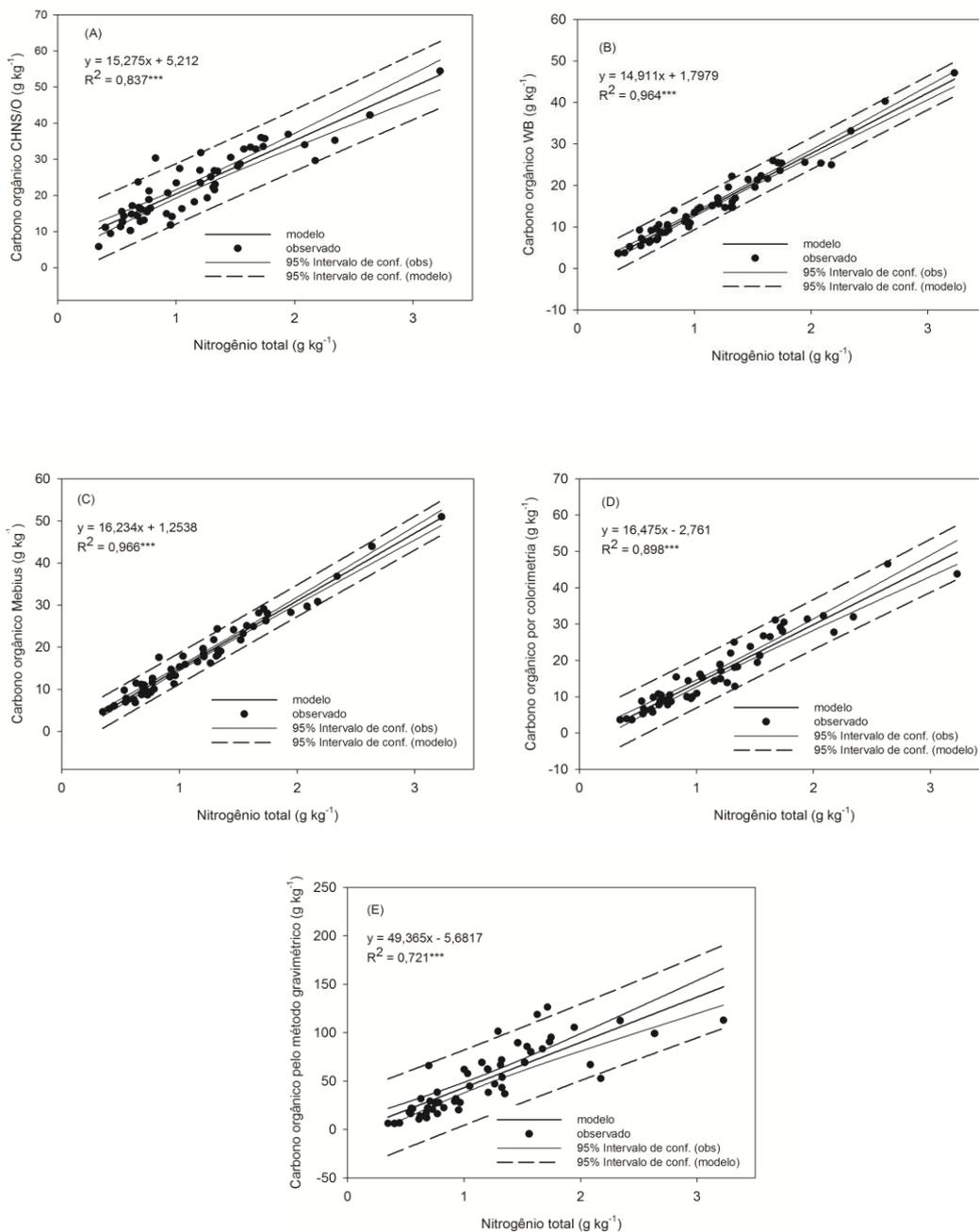


Figura 5.11: Correlações entre os teores de Nitrogênio total e o Carbono orgânico determinado pelos diferentes métodos A – Análise Elementar; B - Walkley & Black; C – Mebius; D – Colorimétrico; E – Gravimétrico

5.5. Conclusões

1. Os teores de carbono determinados pelo método Mebius são os que mais se aproximam do método padrão de referência (CHNS/O).

2. O método Colorimétrico apresenta eficiência na determinação de carbono, apresentando elevado coeficiente de regressão e valores próximos ao método WB.
3. A gibssita em solos do Cerrado apresenta elevada relação com os teores de carbono obtidos pelo método gravimétrico.
4. Na escala de estudo abordada, o uso do solo não interfere na determinação de carbono pelos diferentes métodos.
5. O teor de nitrogênio total apresenta estreita relação com os métodos clássicos de determinação do carbono de via úmida.

5.6. Referências Bibliográficas

ABREU, F.R.M.; SOUZA, D.M.; MATSUHIGE, I.; LEAL, W.G.O.; MADARI, B.E. Otimização do método de Mebius e comparação com o método de Walkley-Black na determinação de matéria orgânica do solo. In: 35ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. Águas de Lindóia, 2012. **Anais...** Disponível em: <<http://adaltech.com.br/testes/sbq/resumos/T1222-1.pdf>> Acesso em 09 jun. 2012.

ADDINSOFT. **XLSTAT**: your data analysis solution. Paris: Addinsoft, 2011.

CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. (Eds.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa, SBCS, 2007. p.375-470.

CARMO, D.L.; SILVA, C.A. Métodos de quantificação de carbono e matéria orgânica em resíduos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 36:1211-1220, 2012.

CARVALHO, J.L.N.; AVANZI, J.C.; SILVA, M.L.N.; MELLO, C.R.; CERRI, C.E.P. Potencial de sequestro de carbono em diferentes biomas do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 34:277:289, 2010.

CHATTERJEE, A.; LAL, R.; WIELOPOLSKI, L.; MARTIN, M.Z.; EBINGER, M.H. Evaluation of different soil carbon determination methods. **Critical Reviews in Plant Science**, 28:164-178, 2009.

CONYERS, M.K.; POILE, G.J.; OAETES, A.A.; WATERS, D.; CHAN, K.Y. Comparison of three carbon determination methods on naturally occurring substrates and the implication for the quantification of 'soil carbon'. **Soil Research**, 49:27-33, 2011.

COSER, T.R.; FIGUEIREDO, C.C.; RAMOS, M.L.G.R.; JANNUZZI, H.; MARCHÃO, R.L. Recuperação de carbono obtida por três métodos em frações da matéria orgânica de Latossolo sob consórcio milho forrageiras, no Cerrado. **Bioscience Journal**, 28:91-97, 2012.

DUDA, G.P.; MONTEIRO, M.T.; SALVIANO, A.M.; GUERRA, J.G.M. Comparação entre métodos colorimétrico e tritimétricos para determinação de carbono microbiano. **Revista Caatinga**, 18:52-57, 2005.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2 ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

FIGUEIREDO, C. C.; RESCK, D. V. S.; CARNEIRO, M. A. C. Labile and stable fractions of soil organic matter under management systems and native cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 34:907-916, 2010.

GATTO, A.; BARROS, N.F. de; NOVAIS, R.F.; SILVA, I.R.; MENDONÇA, E. de S.; VILLANI, E.M. de A. Comparação de métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 33:735-740, 2009.

GOMES, J.B.V.; CURTI, N.; MOTTA, P.E.F.; KER, J.; MARQUES, J.J.G.S.M.; SCHULZE, D.G. Análise de componentes principais de atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos do bioma cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 28:137-153, 2004.

JANKAUSKAS, B.; SLEPETIENE, A.; JANKAUSKIENE, G.; FULLEN, M.A.; BOOTH, C.A. A comparative study of Analytical methodologies to determine the soil organic matter content of Lithuanian Eutric Albeluvisols. **Geoderma**, 136:763-773, 2006.

JANTALIA, C.P.; RESCK, D.V.S.; ALVES, B.R.J.; ZOTARELLI, L.; URQUIAGA, S. & BODDEY, R.M. Tillage effect on C stocks of a clayey Oxisol under a soybean-based crop rotation in the Brazilian Cerrado region. **Soil Tillage Research**, 95:97-109, 2007.

KARATHANASIS, A.D.; HARRIS, W.G. Quantitative thermal analysis of soil materials. In: AMONETTE, J.E. & ZELAZNY, L.W., eds. **Quantitative methods in soil mineralogy**. Madison, Soil Science Society of America, 1994. p.360-408.

LOPES, A.S.; COX, F.R. A survey of the fertility status of surface soil under "Cerrado" vegetation in Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, 41:742-747, 1977.

MADARI, B.E.; REEVES III, J.B.; COELHO, M.R.; MACHADO, P.L.O.A.; DE-POLLI, H.; BENITES, V.M.; SOUZA, L.F.; MCCARTY, G.W. Mid and near infrared spectroscopic determination of carbon in diverse set of soil from the Brazilian National Soil Collection. **Spectroscopy Letters**, 38:721-740, 2005.

MARTINS, E.S. Método integrado de caracterização mineralógica de solos profundamente intemperizados. **Comunicado Técnico**, 37, ISSN 1517-1469, 2000.

MELO, L.C.A.; SILVA, C.A.; DIAS, B.O. Caracterização da matriz orgânica de resíduos de origens diversificadas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32:101-110, 2008.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; OLIVEIRA, E.L.; IONASHIRO, M.; SILVA, A.K. Gravimetric Determination of Soil Organic Matter. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 43:475-478, 2000.

MCCARTY, G.W.; REEVES III, J.B.; YOST, R.; DORAISWAMY, P.C.; DOUMBIA, M. Evaluation of methods for measuring soil organic carbon in West African soils. **African Journal of Agricultural Research**, 5:2169-2177, 2010.

NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: BLACK, C.A., ed. Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Madison, **Soil Science of America and American Society of Agronomy**, 1996. p. 961-1010.

PEREIRA, M.G.; VALLADARES, G.S.; ANJOS, L.H.C.; BENITES, V.M.; ESPÍNDULA J.R.A.; EBELING, A.G. Organic carbon determination in histosols and soil horizons with high organic matter content from Brazil. **Scientia Agricola**, 63:187-193, 2006.

PIMENTEL, L.C.F.; CHAVES, C.R.; FREIRE, L.A.A.; AFONSO, J.C. O inacreditável emprego de produtos químicos perigosos no passado. **Química Nova**, 29:1138-1149, 2006.

RAIJ, B.van; GROHMANN, F. Densidade global de solos medida com anel volumétrico e por cachimbagem de terra fina seca ao ar. **Bragantia**, 48:125-130, 1989.

REIN, T. **Surface chemical properties and nitrate adsorption of Oxisols from the Brazilian savannas**. 2008. 531f. Dissertação (Doctor of Philosophy) - Cornell University, Ithaca, Nova Iorque, 2008.

RESCK, D.V.S.; FERREIRA, E.A.B.; FIGUEIREDO, C.C.; ZINN, Y.L. Dinâmica da matéria orgânica no Cerrado. In: SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A.O. (Editores). **Fundamentos da matéria orgânica do solo – Ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2. ed. revisada e atualizada – Porto Alegre : Metropole, 2008. 654p.

RHEINHEIMER, D.S.; CAMPOS, B.H.C.; GIACOMINI, S.J.; CONCEIÇÃO, P.C.; BORTOLUZZI, E.C. Comparação de métodos de determinação de carbono orgânico total do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32:435-440, 2008.

SAMPAIO, T.F.; FERNANDES, D.M.; GUERRINI, I.A.; BOGIANI, J.C.; BACKES, C. Comparação entre métodos para determinação de carbono orgânico em amostras de solo mensuradas por volume ou massa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 36:517-523, 2012.

SEGNINI, A.; SANTOS, L.M.; da SILVA, W.T.L.; MARTIN NETO, L.; BORATO, C.; de MELO, W.J.; BOLONHEZI, D. Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (Latosolos). **Química Nova**. 31:94-97, 2008.

SILVA, A.C.; TORRADO, P.V; ABREU JUNIOR, J. S. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. **Revista Unifenas Alfenas**, 5:21-26, 1999.

SIQUEIRA NETO, M.; PICCOLO, M.C.; SCOPEL, E.; COSTA JUNIOR, C.; CERRI, C.; BERNOUX, M. Carbono total e atributos químicos com diferentes usos do solo no Cerrado. **Acta Scientiarum Agronomy**, 31:709-717, 2009.

SLEUTEL, S.; NEVE, S.; SINGIER, B.; HOFMAN, G. Quantification of organic carbon in soils: a comparison of methodologies and assessment of the carbon content of organic matter. **Communication in Soil Science an Plant Analysis**, 38:2647-2657, 2007.

VENDRAME, P.R.S.; EBERHARDT, D.N.; BRITO, O.R.; MARCHÃO, R.L.; QUANTIN, C.; BECQUER, T. Formas de ferro e alumínio e suas relações com textura, mineralogia e carbono orgânico em Latossolos do Cerrado. **Semina: Ciências Agrárias**, 32:1657-1666, 2011.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid tritration method. **Soil Science**, 37:29-38, 1934.

ZINN, Y. L.; LAL, R.; BIGHAM, J.M.; RESCK, D.V.S. Edaphic controls on soil organic carbon retention in the brazilian Cerrado: soil texture and mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, 71:1204-1214, 2007.

CAPÍTULO II

POTENCIAL DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA PREDIÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS DO CERRADO

6. POTENCIAL DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA PREDIÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS DO CERRADO

6.1. Resumo

A espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIRS) tem sido empregada em várias áreas da ciência do solo associada a quimiometria, sendo utilizada na quantificação de atributos químicos e físicos. Essa técnica tem se mostrado uma ferramenta adequada para quantificação de carbono em amostras de solo, e apresenta como vantagens o baixo custo, alta reprodutibilidade e praticidade. Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial da espectroscopia NIR para predição do teor de carbono orgânico em amostras de solos de diferentes regiões do bioma Cerrado, por meio da construção de modelos de regressão multivariada. Foram coletadas amostras de 0-20 cm em áreas representativas do bioma Cerrado. Os espectros foram coletados na região do infravermelho próximo (1.100 a 2.500 nm). Uma regressão pelo método de mínimos quadrados parciais (PLS) foi utilizada para desenvolver os modelos de calibração. As análises de referência foram feitas usando o método de análise elementar, considerado o método padrão de referência. Também foram utilizados os teores de carbono obtidos pelos métodos mais utilizados em análises de rotina (Walkley & Black e Colorimétrico). Os modelos de predição de carbono se mostraram satisfatórios, apresentando R^2 de calibração de 87,37%, 88,12% e 86,48%, respectivamente para os métodos análise elementar, Walkley & Black e Colorimétrico. A metodologia NIR foi considerada capaz de estimar os teores de carbono nos solos e se apresenta como uma técnica promissora para reduzir significativamente o número de análises.

Palavras-chave: matéria orgânica do solo, NIRS, calibração multivariada

6.2. Introdução

O aumento das emissões de gás carbônico para a atmosfera tem estimulado pesquisas para avaliar o papel dos ecossistemas terrestres no ciclo global do carbono

(MCCARTY et al., 2010). A incorporação de novas áreas ao processo produtivo provoca grande impacto ambiental pela derrubada da vegetação nativa, ocasionando ainda a perda de matéria orgânica do solo (MOS), com emissão de gases de efeito estufa como o gás carbônico, demonstrando que as alterações no armazenamento de carbono são influenciadas pelo uso do solo (CARVALHO et al., 2010). Áreas de cultivo agrícola podem apresentar potencial de sequestro de carbono desde que sejam adotadas práticas agrícolas sustentáveis que melhorem a qualidade do solo, como o plantio direto e o cultivo orgânico (LAL, 2004; CARVALHO et al., 2010).

O Cerrado brasileiro vem sendo muito explorado para produção agropecuária, surgindo a necessidade de se monitorar os estoques reais de carbono do solo. Para isso diversos métodos são utilizados para quantificação do carbono orgânico (CO), no entanto, os métodos em uso em laboratórios de rotina apresentam variações entre eles, dificultando a comparação de estoques de carbono, assim como a real quantidade de matéria orgânica no solo (SILVA et al., 1999; RHEINHEIMER et al., 2008; CHATERJEE et al., 2009; GATTO et al., 2009).

Entre os métodos atualmente em uso têm-se os métodos por oxidação úmida, que utilizam dicromato para a oxidação do carbono do solo. Apesar de ser um procedimento simples e de fácil reprodutibilidade, esse procedimento utiliza reagentes prejudiciais ao meio ambiente pelo uso de cromo e ácido sulfúrico. Além disso, o método apresenta limitações quanto à recuperação incompleta do carbono orgânico do solo, por não recuperar o carbono na forma de carvão, ampliando a diferença entre os métodos na quantificação do CO.

Atualmente há uma tendência em se optar pelos métodos automatizados, como a análise elementar por combustão seca, considerado como método padrão internacionalmente aceito (MCCARTY et al., 2010; CONYERS et al., 2011). No entanto o custo elevado das análises pelos métodos automatizados é ainda um importante fator limitante para sua adoção em larga escala, ficando restrita a poucos laboratórios e centros de pesquisa no Brasil. Nesse contexto, técnicas espectroscópicas como o infravermelho próximo (NIR) e o infravermelho médio (MIR ou DRIFTS) têm sido cada vez mais estudadas para caracterizar diversos atributos de solos por serem métodos não destrutivos, rápidos e de baixo custo (VISCARRA-ROSSEL et al., 2006). As técnicas espectroscópicas aliadas à quimiometria já demonstraram resultados promissores para aumentar a rapidez e reduzir custos em análise de diversos atributos do solo (JANIK et al., 1998; REEVES et al., 2001).

Programas implementados após o Protocolo de Quioto estimularam a construção de inventários de emissões de GEE em diversos países e motivaram a implementação de projetos que promovam o acúmulo de carbono em ecossistemas terrestres (MADARI et al., 2005). Um dos programas brasileiros – o programa ABC (Agricultura de Baixa Emissão de Carbono), que vem sendo recentemente adotado em todo o Brasil, incentiva a adoção de sistemas conservacionistas com balanço de carbono positivo, demonstrando a necessidade de se acompanhar às variações de carbono para estimativas de estoques de carbono no solo.

O objetivo deste capítulo foi avaliar o potencial da espectroscopia NIR para predição do teor de carbono orgânico em amostras de diferentes regiões do bioma Cerrado, por meio da construção de modelos de regressão multivariada entre os espectros e os teores de C medidos pelos métodos análise elemental, colorimétrico e Walkley & Black.

6.3. Material e Métodos

6.3.1. Amostras do solo

As 64 amostras de solo foram coletadas na profundidade de 0-20 cm em diversas áreas localizadas dentro do bioma Cerrado distribuídos por diversas regiões do Brasil (Figura 6.1). Os solos coletados variaram quanto à classe, textura e uso. As amostras foram submetidas a secagem ao ar e peneiradas em peneira de 2,00 mm para sua utilização conforme as metodologias a seguir.

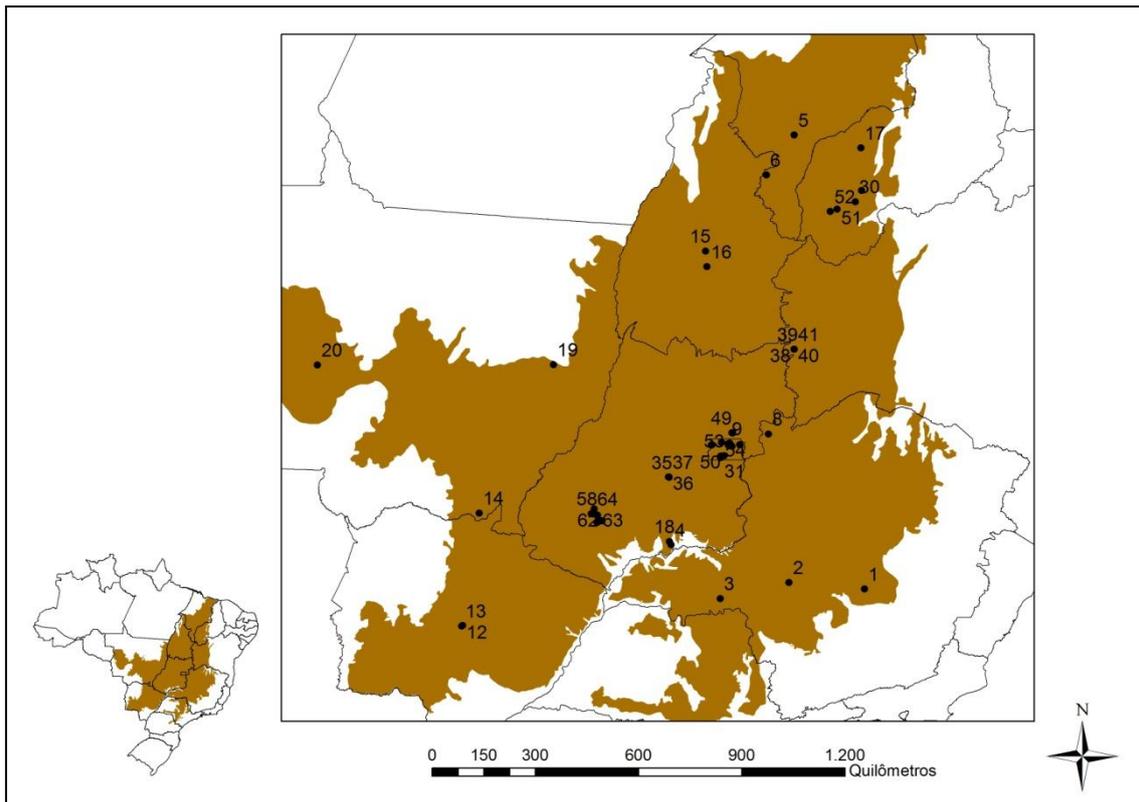


Figura 6.1: Pontos de coleta de amostras de solo representativos do bioma Cerrado.

6.3.2. *Determinação de carbono pelos métodos analíticos*

Os teores de carbono foram determinados pelo método padrão de referência (Análise elementar – CHNS/O) e pelos métodos mais expedidos em laboratórios de rotina que são o Walkley & Black e o Colorimétrico, conforme Embrapa (1997).

6.3.3. *Análise elementar – CHNS/O*

Foram pesados aproximadamente 30 mg de solo macerado, passados em peneira de 0,149 mm. As amostras foram colocadas em cápsulas de estanho e a digestão do material foi feita em câmara de combustão em temperatura de aproximadamente 975°C. Os gases foram detectados por um sensor de termocondutividade e convertidos em porcentagem de carbono, em um analisador automático modelo PE 2400 Series II CHNS/O (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA).

6.3.4. *Walkley & Black*

Quinhentos miligramas de amostra de solo passado em peneira de 0,5mm foram pesados e colocados em erlenmeyer de 500 ml. Foram adicionados 10 ml de dicromato

de potássio ($K_2Cr_2O_7$) $0,167 \text{ mol L}^{-1}$ e 20 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, agitando bem para garantir a mistura do solo com os reagentes. Após o repouso de 30 minutos adicionaram-se 200 ml de água destilada, 10 ml de H_3PO_4 concentrado e 1 ml de difenilamina 0,16%. A titulação foi feita com sulfato ferroso amoniacal $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ 1 mol L^{-1} , também chamado de Sal de Mohr.

6.3.5. Colorimétrico

Foi pesado 1g de solo passado em peneira de 0,5 mm e colocado em erlenmeyer de 250 ml. Adicionaram-se 10 ml de dicromato de sódio $0,667 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido sulfúrico 5 mol L^{-1} , que foram agitados em mesa agitadora com movimento circular horizontal por 10 min com velocidade de 180 rpm. Após a agitação as amostras foram submetidas ao repouso por 1 hora, e posteriormente, adicionam-se 50 ml de água destilada. As amostras foram deixadas em repouso durante a noite para decantação. No dia seguinte coletou-se o sobrenadante, que foi transferido para a cubeta do colorímetro fotoelétrico B220, com filtro de transmitância de 660 nm. A partir da curva padrão com solução de glicose foram determinados os teores de carbono orgânico do solo.

6.3.6. Obtenção dos espectros NIR

As amostras foram analisadas em um espectrômetro Foss NIRSystem II 5000 (Silver Spring, MD, USA) para obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho próximo que compreendeu os comprimentos de ondas entre 1.100 nm e 2.500 nm. Cerca de 5g de terra fina seca ao ar passados em peneira de 2 mm foram colocados em cubetas cilíndricas de quartzo de 50 mm de diâmetro e escaneadas utilizando 32 leituras para compor um único espectro (Figura 6.2). A coleta de espectros foi realizada em duas repetições. Os dados espectrais foram registrados em modo de reflectância (R) e compõem um espectro de 700 pontos com resolução de 2nm. Os dados foram convertidos para absorbância (A), sabendo que a absorbância é o logaritmo do inverso da reflectância ($A = \log [1/R]$).

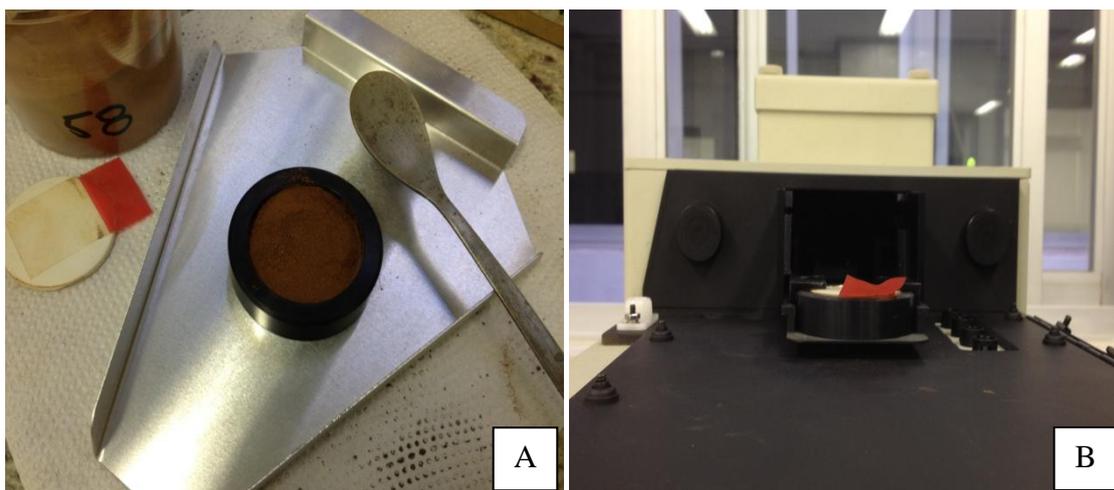


Figura 6.2: Preparação da amostra (A) e receptáculo para leitura no NIRS (B)

6.3.7. Criação do modelo a partir de análises de referência

Os espectros foram exportados do software ISIScan e analisados no software Unscrambler® Versão 10.2. Uma análise de componentes principais (ACP) foi aplicada na matriz de espectros das 64 amostras visando estudar a variabilidade dos dados e detectar possíveis amostras fora do padrão utilizando a elipse de Hotelling e um intervalo de confiança de 95%. Por meio dos resultados observados, todas as amostras foram utilizadas para construir o modelo de calibração e validação cruzada, uma vez que não foram detectados outliers. Para a construção do modelo de calibração utilizou-se a regressão por quadrados mínimos parciais (PLS) sem nenhum tipo de pré-tratamento espectral. Um procedimento de validação cruzada foi utilizado para a predição dos teores de carbono das mesmas amostras a partir de seus próprios espectros. O desempenho do modelo de calibração foi expresso pelo erro padrão da calibração (standart error of calibration – SEC), pelo coeficiente de calibração (R^2 cal) e validação (R^2 Val), pelo erro padrão da validação cruzada (standart error of cross validation – SECV) e ainda pela taxa de desvio de performance (ratio performance deviation – RPD), que expressa a relação entre o desvio padrão dos valores preditos e o valor de SECV.

6.4. Resultados e Discussão

6.4.1. Características dos solos estudados

Os solos são provenientes de áreas de cerrado nativo e áreas sob uso agropecuário, apresentam teores de argila variando entre 137,0 a 877 g kg⁻¹, tendo como classes texturais predominantes de média a muito argilosa, conforme classificação de Santos et al. (2006).

Os teores de carbono foram determinados por três métodos de referência: o método considerado padrão de referência (análise elementar) e os métodos mais utilizados em laboratórios de rotina (Walkley & Black e Colorimétrico). A faixa de valores para cada um desses métodos e o desvio padrão associado são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Carbono dos solos quantificados pelos métodos de referência.

Método	Valor mínimo	Valor máximo	Média	Desvio Padrão Médio
C _{CHNS/O}	5,80	54,00	22,49	nd
C _{WB}	3,62	47,12	15,54	0,5
C _{COL}	3,62	46,52	16,12	0,1

nd = não determinado

Os valores médios de carbono verificados para solos do Cerrado estão de acordo com os apresentados por Vendrame et al. (2011). Os valores máximos se devem ao carbono presente em solos hidromórficos (Gleissolos) e em amostras de solos preservados, sob mata nativa.

Os métodos de determinação de carbono orgânico que utilizam a oxidação do carbono por solução sulfocrômica apresentam quantificação de teores de carbono semelhantes. Entretanto, o Walkley & Black apresenta maior desvio padrão pelo erro atribuído à titulação em relação ao ponto de viragem, enquanto que o colorimétrico permite maior praticidade pela sua leitura em espectrofotômetro ou colorímetro, apresentando um erro menor na leitura da cor. Por apresentarem baixo custo e simplicidade, esses métodos são atualmente os mais utilizados em análise de rotina, mas como já mencionado anteriormente, apresentam problemas analíticos e ambientais pela

utilização do cromo, que é um metal tóxico solúvel de comprovado efeito cancerígeno (TERRA FILHO & SATOSHI, 2006).

6.4.2. Espectros e qualidade do modelo de calibração

Os espectros das 64 amostras de solo foram coletados na faixa de 1100 a 2500 nm (9090,91 a 4000 cm^{-1}) e são apresentados na Figura 6.3.

A interpretação dos espectros em NIRS é difícil de ser realizada, visto que são constituídos de bandas de combinação e harmônicas, mas apesar disso, é possível a identificação de algumas bandas com base em informações publicadas.

Os picos de absorção a 1.400 nm e 1.900 nm são devido às vibrações das moléculas de água e dos grupos OH. Os picos na faixa de 2.200 nm a 2.300 nm são atribuídos à composição mineralógica dos solos, onde um pico em 2.200 nm indica a presença de caulinita e a 2.260 nm a presença de gibbsita (HUNT et al., 1971; HLAVAY et al., 1977; FERRARESI, 2010).

A caracterização da matéria orgânica do solo em cada amostra pode ser determinada pelas vibrações ou estiramento das ligações químicas específicas dos grupos OH, CH, NH e CO nas bandas de absorção, além de provocar redução na intensidade da reflectância ao longo de todo o espectro analisado (MARCHÃO et al., 2011).

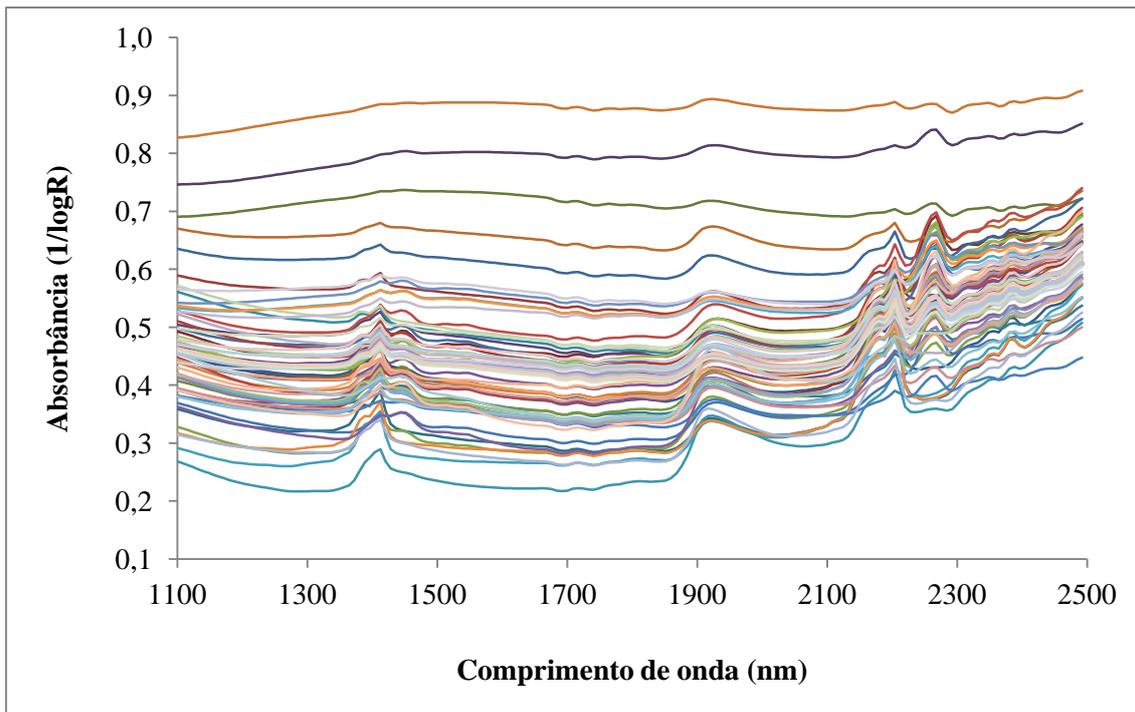


Figura 6.3: Espectros das amostras de diferentes classes de solo coletadas por todo o bioma Cerrado.

Entre os espectros coletados das amostras, observam-se três amostras que se destacam do ponto de vista espectral. Através da análise de componentes principais (ACP), o software as seleciona como fora do padrão da população, sendo consideradas “outliers” (Figura 6.4). Entretanto, quando analisados os teores de carbono e as classes de solo observou-se que as amostras apresentaram características dentro dos padrões globais da população e, portanto, não foram excluídas do modelo de calibração. Verifica-se que na ACP, com as duas primeiras componentes (PC-1 e PC-2), foi possível alcançar 99% da explicação da variabilidade total dos solos.

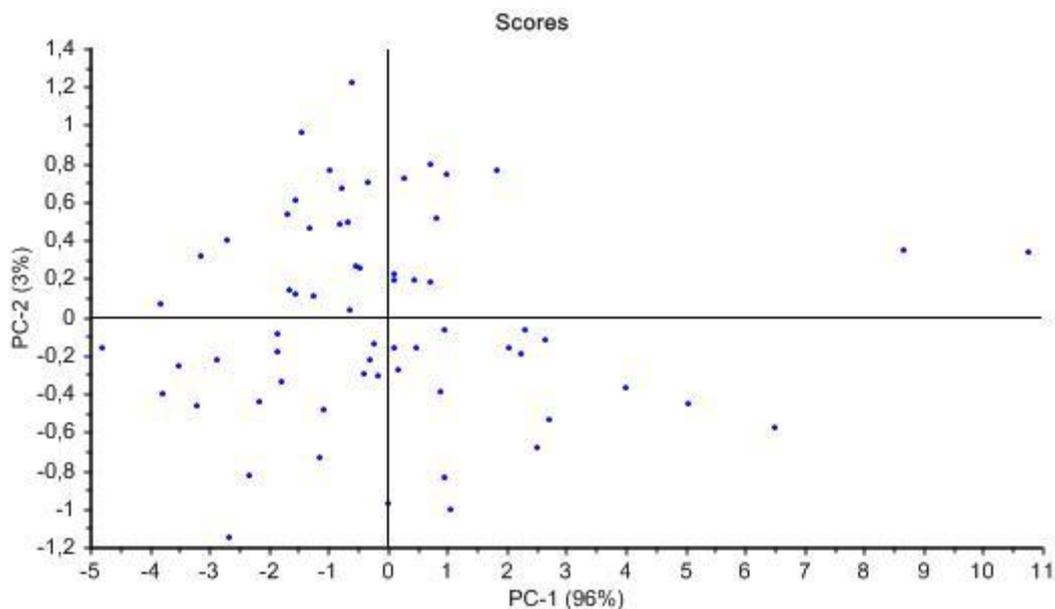


Figura 6.4: Gráfico “biplot” resultante da análise de componentes principais (PCA) com as coordenadas das 64 amostras indicando ainda possíveis “outliers” espectrais.

Os teores de carbono total foram determinados pelos métodos de referência já apresentados acima (Tabela 6.1) onde as amplitudes de carbono variaram de 3,62 a 54,00 g kg⁻¹, conforme o método utilizado. Os erros padrões de calibração (SEC) dos modelos foram de 3,25 g kg⁻¹ para a análise elementar, 2,85 g kg⁻¹ para o Walkley & Black e 3,45 g kg⁻¹ para o Colorimétrico, onde os coeficientes de determinação para a calibração foram de 87,37%, 88,12% e 86,48%, respectivamente.

Os modelos de calibração utilizando os métodos Walkley & Black e Colorimétrico como referência são considerados excelentes conforme classificado por Chang et al. (2001), onde os valores de RPD foram maiores que 2 (Tabela 6.2.). Para o modelo da análise elementar o RPD obtido foi 1,91, considerado um modelo com falha (1,4 < RPD < 2,0), o que demonstra que para esse método uma nova calibração deveria ser realizada, considerando um número maior de amostras ou agrupando por classes texturais.

Em relação a validação cruzada, os valores obtidos do modelo foram relativamente menores do que os obtidos por Jaconi (2011) que propôs um modelo de predição de carbono orgânico em áreas de cana e mata nativa, obtendo R² val de 87%. Entretanto, esse valor de R² val está dentro de uma amplitude relatada em outros estudos (MADARI et al., 2005; MARCHÃO et al., 2011).

Tabela 6.2: Parâmetros de qualidade de modelo de calibração

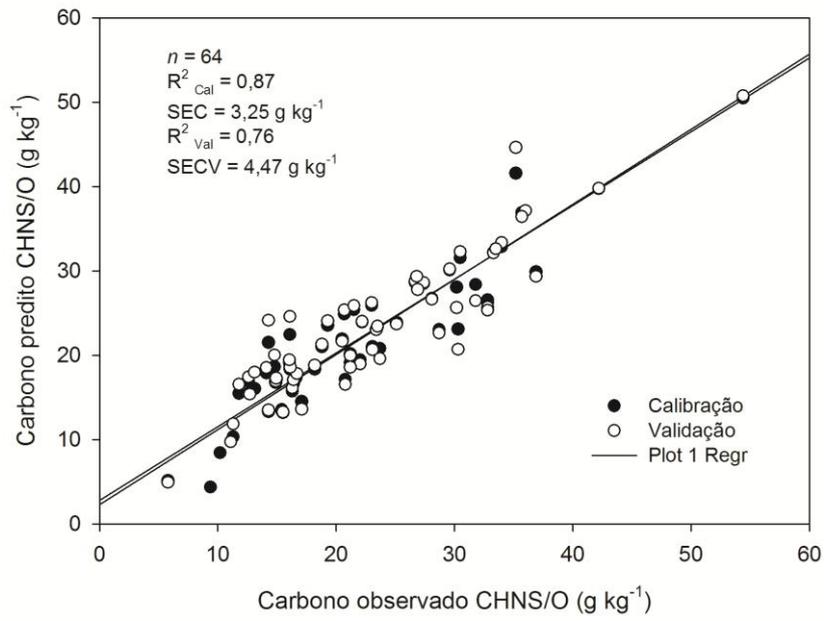
Variáveis (g kg ⁻¹)	Conjunto de calibração			Conjunto de validação			
	n	SEC	R ² _{cal}	n	SECV	RPD	R ² _{val}
C _{CHN}	64	3,25	0,87	64	4,47	1,91	0,76
C _{WB}	64	2,85	0,88	64	3,70	2,10	0,80
C _{COL}	64	3,48	0,86	64	4,36	2,02	0,79

Legenda: n = número de amostras de cada conjunto; SEC = erro padrão de calibração; R²_{CAL} = coeficiente de determinação de calibração; SECV = erro padrão da validação cruzada; R²_{VAL} = coeficiente de determinação de validação; RPD = erro de desvio de performance

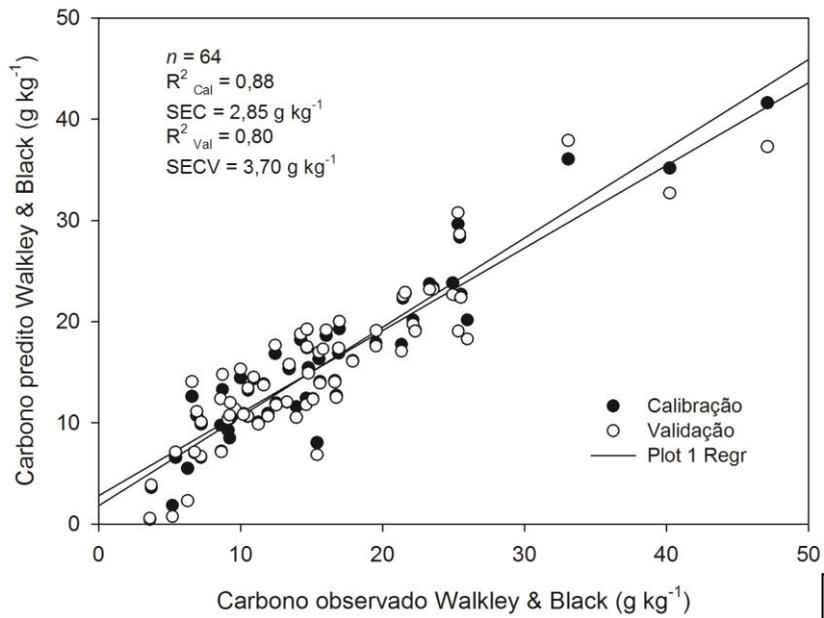
Na Figura 6.5 são apresentadas as correlações entre os valores medidos pelos métodos de referência e os preditos para carbono orgânico para cada um dos métodos de determinação de carbono avaliados.

Observa-se que o modelo de calibração que apresentou uma melhor relação e menores erros padrões foi o modelo utilizando o Walkley & Black como referência. Como se sabe, o infravermelho próximo absorve as ligações de compostos orgânicos do solo, apresentando um comportamento semelhante ao método Walkley & Black que determina as frações de carbono do solo facilmente oxidáveis, enquanto que a análise elementar determina o carbono total do solo, incluindo carbonatos e outros compostos inorgânicos que apresentam carbono em sua composição.

O método Colorimétrico apresentou um erro maior na calibração e menor coeficiente de regressão. Esses valores podem ser atribuídos a determinação indireta do método, ocasionada por um erro na curva de calibração da leitura em colorímetro ou espectrofotômetro, e, portanto, um maior desvio entre as valores de carbono de referência e o predito pela calibração.



A



B

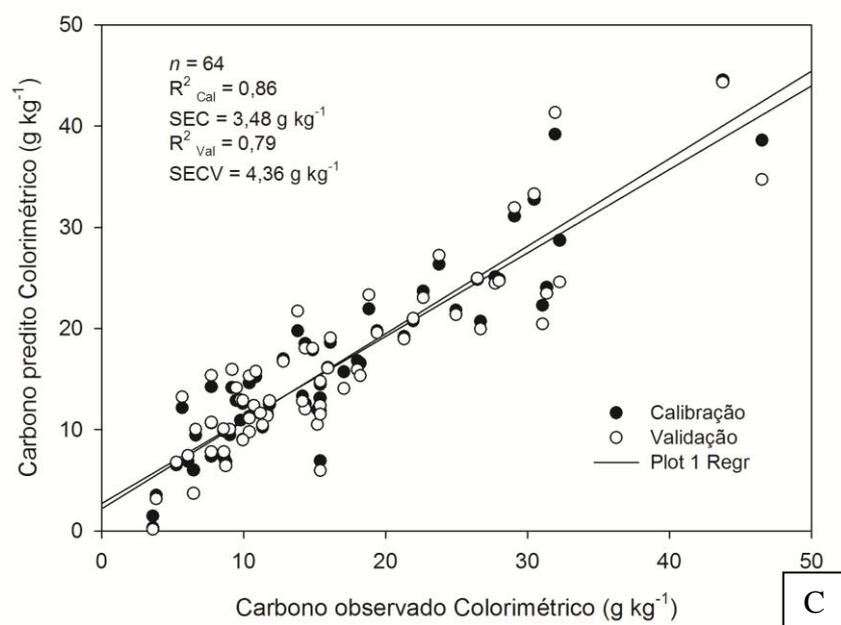


Figura 6.5: Modelos de calibração para carbono orgânico – (A) Análise elementar, (B) Walkley & Black e (C) Colorimétrico

Os valores de calibração de carbono orgânico obtidos nesse estudo (maiores que 86%) são relativamente maiores do que os obtidos por Madari et al. (2005) (R^2 cal = 80,9%) e próximos à média obtida por Brunet et al.(2007) (R^2 cal = 83,5%), que também analisaram solos do Brasil.

De acordo com Barthes et al. (2006) e Brunet et al. (2007) a heterogeneidade das amostras peneiradas a 2 mm (padrão para análises químicas de rotina em laboratório) podem interferir na precisão do modelo de predição no NIRS devido ao arranjo irregular de partículas durante a leitura. O NIRS é altamente sensível à homogeneidade do tamanho das partículas das amostras (MADARI et al., 2005), sendo comprovado que a moagem e peneiramento em malha fina (0,2 mm) favorece os modelos de calibração e validação. No entanto, há de se considerar que o processo de moagem e peneiramento são trabalhosos, o que pode inviabilizar um estudo com elevado número de amostras.

Os modelos de predição de carbono propostos no presente estudo podem ser considerados com resultados satisfatórios para a predição do teor de carbono em solos, entretanto, considerando o número de amostras utilizadas e a grande variabilidade dos solos do Cerrado uma nova calibração deveria ser realizada agrupando um número maior de amostras.

6.5. Conclusões

1. Os modelos de predição de carbono são considerados satisfatórios, sendo o uso da técnica NIRS, aliada a quimiometria, uma técnica alternativa para análise do teor de carbono em solo do Cerrado.
2. O modelo de predição utilizando o Walkley & Black foi o que melhor apresentou resultados de predição de carbono em virtude da semelhança do comportamento do método em relação a análise NIRS.
3. Visando propor um modelo global de predição para os solos da região do Cerrado, a utilização de um maior número de amostras é necessária para assegurar a confiança e precisão dos modelos de calibração e validação, garantindo a abrangência da heterogeneidade dos solos do Cerrado.

6.6. Referências Bibliográficas

BARTHÈS, B.G.; BRUNET, D.; FERRER, H.; CHOTTEA, J.; FELLERB, C. Determination of total carbon and nitrogen content in a range of tropical soils using near infrared spectroscopy: influence of replication and sample grinding and drying. **Near Infrared Spectroscopy**, 14:341-348, 2006.

BRUNET, D.; BARTHÈS, B. G.; CHOTTE, J. L.; FELLER, C. Determination of carbon and nitrogen contents in Alfisols, Oxisols and Ultisols from Africa and Brazil using NIRS analysis: Effects of sample grinding and set heterogeneity. **Geoderma**, 139:106-117, 2007.

CARVALHO, J.L.N.; AVANZI, J.C.; SILVA, M.L.N.; MELLO, C.R.; CERRI, C.E.P. Potencial de sequestro de carbono em diferentes biomas do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 34:277:289, 2010.

CHANG, C.W.; LAIRD, D.A.; MAUSBACH, M.J.; HURBURGH, C.R.J. Near-infrared reflectance spectroscopy – Principal components regression analyses of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, 65:480-490, 2001. :

CHATTERJEE, A.; LAL, R.; WIELOPOLSKI, L.; MARTIN, M.Z.; EBINGER, M.H. Evaluation of different soil carbon determination methods. **Critical Reviews in Plant Science**, 28:164-178, 2009.

CONYERS, M.K.; POILE, G.J.; OAETES, A.A.; WATERS, D.; CHAN, K.Y. Comparison of three carbon determination methods on naturally occurring substrates and the implication for the quantification of 'soil carbon'. **Soil Research**, 49:27-33, 2011.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2 ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

FERRARESI, T.M. **Espectroscopias de infravermelho próximo e médio na quantificação de atributos do solo, com ênfase na matéria orgânica e na biomassa microbiana**. 2010. 120f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

GATTO, A.; BARROS, N.F. de; NOVAIS, R.F.; SILVA, I.R.; MENDONÇA, E. de S.; VILLANI, E.M. de A. Comparação de métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 33:735-740, 2009.

HLAVAY, H.; JONAS, K.; ELEK, S.; INCZEDY, J. Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods, I. Investigation on clay minerals. **Clays and Clay Minerals**, 25:451-456, 1977.

HUNT, G. R.; SALISBURY, J. W.; LENHOFF, C. J. Visible and near infrared spectra of minerals and rocks: III. Oxides and hydroxides. **Modern Geology**, 2:195-205, 1971.

JACONI, A. **O uso da espectroscopia no infravermelho próximo na quantificação de carbono em solos sob cultivo de cana-de-açúcar**. 2011. 52f. Dissertação (Mestrado em Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

JANIK, L.J., MERRY, R.H., SKJEMSTAD, J.O. Can mid-infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions? **Australian Journal of Experimental Agriculture**, 38:681–696, 1998.

LAL, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. **Geoderma**, 123:1-22, 2004.

MADARI, B.E.; REEVES III, J.B.; COELHO, M.R.; MACHADO, P.L.O.A.; DE-POLLI, H.; BENITES, V.M.; SOUZA, L.F.; MCCARTY, G.W. Mid and near infrared spectroscopic determination of carbon in diverse set of soil from the Brazilian National Soil Collection. **Spectroscopy Letters**, 38:721-740, 2005.

MARCHÃO, R.L.; BECQUER, T.; BRUNET, D. **Predição dos teores de carbono e nitrogênio do solo utilizando espectroscopia de infravermelho próximo**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2011, 21 p. — (Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Cerrados. ISSN 1676-918X, ISSN online 2176-509X; 304).

MCCARTY, G.W.; REEVES III, J.B.; YOST, R.; DORAISWAMY, P.C.; DOUMBIA, M. Evaluation of methods for measuring soil organic carbon in West African soils. **African Journal of Agricultural Research**, 5:2169-2177, 2010.

REEVES, J.B. III; MCCARTY, G.W.; REEVES, V.B. Mid-Infrared diffuse reflectance spectroscopy for the quantitative analysis of agricultural soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 49:766-772., 2001.

RHEINHEIMER, D.S.; CAMPOS, B.H.C.; GIACOMINI, S.J.; CONCEIÇÃO, P.C.; BORTOLUZZI, E.C. Comparação de métodos de determinação de carbono orgânico total do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32:435-440, 2008.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; OLIVEIRA, J. B. de; COELHO, M. R.; LUMBRERAS, J. F.; CUNHA, T. J. F. (Ed.). **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.

SILVA, A.C.; TORRADO, P.V; ABREU JUNIOR, J. S. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. **Revista Unifenas Alfenas**, 5:21-26, 1999.

TERRA FILHO, M.; SATOSHI, K. Cancer pleuropulmonar ocupacional. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, 32:78-86, 2006.

VENDRAME, P.R.S.; EBERHARDT, D.N.; BRITO, O.R.; MARCHÃO, R.L.; QUANTIN, C.; BECQUER, T. Formas de ferro e alumínio e suas relações com textura, mineralogia e carbono orgânico em Latossolos do Cerrado. **Semina: Ciências Agrárias**, 32:1657-1666, 2011.

VISCARRA ROSSEL, R.A.; WALVOORT, D.J.J.; MCBRATNEY, A.B.; JANIĆ, L.J.; SKJEMSTAD, J.O. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, 131:59-75, 2006.

ANEXOS

Tabela Anexo 1: Localização das amostras, classe de solo, tipo de uso atual, teor de argila (g kg^{-1}), teores de carbono orgânico (g kg^{-1}), teor de nitrogênio total e teores de minerais (%).

Nº	Localidade	Classe de Solo	Uso do solo	Argila g kg^{-1}	Carbono orgânico					N g kg^{-1}	Mineralogia		
					CHN	WB	ME	COL	GRAV		GIB	GOE	CAU
					----- g kg^{-1} -----					----- % -----			
1	Sete Lagoas - MG	LVA	CN	836,0	29,60	24,95	30,82	27,73	52,63	2,18	16,27	21,35	79,11
2	São Gotardo - MG	LA	CN	877,0	36,00	25,45	29,07	29,09	126,31	1,72	48,84	35,41	42,65
3	Uberaba - MG	LVA	CN	209,0	16,60	7,22	9,40	8,62	22,10	0,69	9,83	15,89	17,38
4	Itumbiara - MG	LVA	CN	700,0	30,50	21,45	24,14	23,78	89,51	1,46	32,83	29,55	44,01
5	Balsas - MA	LA	CN	182,0	5,80	3,62	4,65	3,62	6,25	0,35	0,68	7,41	30,91
6	Balsas - MA	LVA	CN	396,0	20,70	12,44	14,73	14,34	31,78	0,93	11,71	23,57	53,62
7	Correntina - BA	LA	CN	137,0	11,10	3,72	5,31	3,87	6,15	0,40	2,68	14,42	39,54
8	Buritis - MG	LA	CN	363,0	17,10	9,13	11,46	9,80	31,73	0,63	22,85	11,31	58,93
9	Planaltina - DF	LA	CN	841,0	25,10	19,55	21,74	21,96	101,32	1,29	43,48	26,16	53,46
10	Planaltina - DF	LV	CN	672,0	21,50	16,04	19,32	18,03	43,20	1,33	17,02	16,78	61,25
11	Planaltina - DF	LA	CN	176,0	16,10	8,73	9,88	9,20	29,21	0,71	12,88	15,78	16,63
12	Campo Grande - MS	LVA	CN	454,0	31,80	15,54	17,77	17,07	38,22	1,21	13,54	26,43	58,49
13	Campo Grande - MS	LV	CN	521,0	26,70	16,92	19,02	18,22	36,79	1,35	12,73	22,59	67,14
14	Itiquira - MT	LV	CN	169,0	23,70	6,92	8,73	7,75	11,90	0,68	4,73	15,79	48,30
15	Porto Nacional - TO	LA	CN	368,0	18,80	10,53	11,71	10,41	38,37	0,77	23,74	19,61	44,64
16	Porto Nacional - TO	LVA	CN	268,0	12,60	7,23	7,86	6,64	21,84	0,55	13,87	15,58	41,82
17	Uruçui - PI	LA	CN	238,0	14,30	9,63	11,14	10,73	16,79	0,68	1,98	23,28	50,32
18	Panamá - GO	LV	CN	695,0	34,00	25,34	29,71	32,27	66,92	2,09	21,44	25,52	54,22
19	Canarana - MT	LV	CN	433,0	27,40	14,24	17,86	16,13	57,65	1,03	33,91	21,84	46,18

20	Sapezal - MT	LVA	CN	814,0	26,80	22,17	24,34	24,97	71,83	1,32	28,69	30,78	68,39
21	Planaltina - DF	LV	CN	641,2	16,30	14,64	15,90	15,22	44,80	1,05	15,29	28,96	48,84
22	Planaltina - DF	LV	CN	716,6	12,70	10,51	11,03	10,41	65,84	0,70	32,37	23,44	44,46
23	Planaltina - DF	GX	CN	411,4	11,30	9,24	9,77	8,76	17,71	0,53	4,54	16,00	39,75
24	Bacia Rio Descoberto - DF	LV	PAST	575,8	32,80	22,31	25,09	26,71	80,19	1,57	31,06	35,46	60,47
25	Bacia Rio Descoberto - DF	LV	PAST	433,6	32,80	25,99	28,10	31,07	83,14	1,67	31,79	30,74	32,44
26	Bacia Rio Descoberto - DF	LV	CN	587,8	26,90	16,97	19,64	18,84	62,40	1,20	26,90	29,70	44,83
27	Bacia Rio Descoberto - DF	LV	LAV	506,0	33,30	21,60	24,92	26,47	118,75	1,63	50,50	37,40	41,98
28	Bacia Rio Descoberto - DF	LV	LAV	501,0	36,90	25,53	28,24	31,36	105,43	1,95	42,17	37,41	44,95
29	Bom Jesus - PI	LVA	CN	279,6	10,20	6,28	7,49	6,49	10,77	0,61	*	*	*
30	Bom Jesus - PI	LVA	PAST	251,8	9,40	5,21	6,06	3,62	6,76	0,45	1,30	13,07	41,13
31	Vargem Bonita - DF	RQ	CN	141,8	13,10	8,60	8,63	9,05	20,67	0,73	5,91	14,62	15,04
32	Vargem Bonita - DF	LV	CN	755,4	33,50	23,58	26,27	28,01	90,55	1,74	34,21	38,84	53,33
33	Vargem Bonita - DF	LVA	CN	594,6	35,70	25,33	28,04	30,48	95,21	1,75	39,16	55,15	22,26
34	Vargem Bonita - DF	GX	CN	511,6	42,20	40,24	43,95	46,52	99,16	2,64	42,40	28,44	49,20
35	Santo Antônio de Goiás - GO	LV	PAST	617,8	22,20	14,79	17,87	7,75	66,58	1,31	30,57	17,04	39,66
36	Santo Antônio de Goiás - GO	LV	PAST	518,2	23,00	14,69	18,20	12,81	53,97	1,33	27,11	20,93	36,74
37	Santo Antônio de Goiás - GO	LV	PAST	534,0	23,40	13,44	15,31	10,88	62,02	1,00	35,16	19,31	39,01
38	São Desidério - BA	LVA	LAV	386,4	16,40	9,28	10,01	8,61	27,80	0,78	13,42	22,44	50,36
39	São Desidério - BA	LVA	LAV	401,8	15,40	8,66	9,19	7,75	27,08	0,76	14,48	19,96	46,94
40	São Desidério - BA	LVA	LAV	325,4	14,30	6,78	7,44	6,09	21,40	0,56	12,62	18,96	48,61
41	São Desidério - BA	LVA	LAV	259,4	15,50	5,43	6,97	5,29	16,30	0,54	11,38	15,54	43,52
42	Planaltina - DF	LV	LAV	401,0	14,90	11,26	12,95	9,95	29,08	0,92	9,61	15,85	39,10
43	Planaltina - DF	LV	LAV	746,6	18,20	15,10	16,52	14,34	69,06	1,16	28,38	24,00	48,41
44	Planaltina - DF	LV	CN	154,8	14,80	6,58	6,83	5,68	13,42	0,63	5,57	12,00	18,85
45	Planaltina - DF	LV	ILP	639,6	28,10	19,57	21,71	19,42	69,11	1,52	25,17	31,56	57,13
46	Planaltina - DF	LV	ILP	678,0	23,50	15,83	18,39	14,87	62,00	1,21	23,43	25,30	56,34
47	Planaltina - GO	LVA	ILP	404,2	14,10	10,94	13,23	9,95	27,80	0,97	*	*	*
48	Planaltina - GO	LVA	ILP	678,8	19,30	14,69	16,23	13,82	46,98	1,26	3,44	12,47	43,84

49	Planaltina - GO	LVA	ILP	393,2	11,80	10,01	11,30	9,50	20,14	0,95	*	*	*
50	Vargem Bonita - DF	LV	ILP	666,0	28,70	21,34	23,23	21,31	85,66	1,54	33,36	31,16	63,50
51	Bom Jesus - PI	LVA	CN	272,8	30,30	13,95	17,56	15,40	22,38	0,83	2,67	24,57	56,87
52	Bom Jesus - PI	LVA	LAV	279,4	21,20	10,21	12,54	10,41	16,23	0,77	2,21	21,93	48,66
53	Vargem Bonita - DF	GX	CN	468,6	54,40	47,12	50,95	43,76	112,81	3,23	39,12	33,55	74,74
54	Vargem Bonita - DF	GX	CN	637,8	35,20	33,09	36,81	31,95	112,35	2,34	39,82	40,82	42,86

Legendas: C – Carbono/ CHN – Análise Elementar/ WB – Walkley & Black/ ME – Mebius/ COL – Colorimétrico/ GRAV – Gravimétrico / N – Nitrogênio/ GIB – gibbsita/ GOE – Goethita/ CAU – Caulinita/ LV - Latossolo Vermelho/ LVA – Latossolo Vermelho Amarelo / LA – Latossolo Amarelo/ GX – Gleissolo Háplico/ RQ – Neossolo Quartzarênico/ CN – Cerrado Nativo/ PAST – Pastagem/ LAV – Lavoura/ ILP – Integração Lavoura Pecuária.

*Teores de minerais não foram determinados devido a presença de ruídos durante a combustão do material.

Tabela Anexo 2: Localização das amostras, classe de solo, tipo de uso atual e teores de carbono orgânico (g kg^{-1}) mensurados pelos métodos de referência e os preditos pelos modelos de calibração e validação para cada método.

Nº	Localidade	Classe de Solo	Uso do solo	Carbono orgânico g kg^{-1}								
				Análise Elementar			Walkley & Black			Colorimétrico		
				REF	CAL	VAL	REF	CAL	VAL	REF	CAL	VAL
1	Sete Lagoas - MG	LVA	CN	29,6	30,11	30,2	24,95	23,81	22,64	27,73	25,09	24,44
2	São Gotardo - MG	LA	CN	36	37,11	37,11	25,45	28,33	28,65	29,09	31,07	31,94
3	Uberaba - MG	LVA	CN	16,6	17,31	17,56	7,22	6,57	6,7	8,62	7,3	7,8
4	Itumbiara - MG	LVA	CN	30,5	31,52	32,27	21,45	22,26	22,5	23,78	26,33	27,22
5	Balsas - MA	LA	CN	5,8	5,15	4,92	3,62	0,46	0,57	3,62	0,31	-0,63
6	Balsas - MA	LVA	CN	20,7	24,87	25,34	12,44	16,8	17,66	14,34	18,51	18,04
7	Correntina - BA	LA	CN	11,1	9,76	9,73	3,72	3,58	3,84	3,87	3,53	3,15
8	Buritis - MG	LA	CN	17,1	14,49	13,59	9,13	9,26	10,36	9,8	10,92	12,95
9	Planaltina - DF	LA	CN	25,1	23,88	23,68	19,55	17,91	17,57	21,96	20,75	20,98
10	Planaltina - DF	LV	CN	21,5	25,37	25,84	16,04	18,61	19,16	18,03	16,78	15,93
11	Planaltina - DF	LA	CN	16,1	22,44	24,59	8,73	13,29	14,75	9,2	14,14	15,94
12	Campo Grande - MS	LVA	CN	31,8	28,37	26,47	15,54	16,3	16,99	17,07	15,72	14,06
13	Campo Grande - MS	LV	CN	26,7	28,64	28,77	16,92	16,88	17,37	18,22	16,57	15,33
14	Itiquira - MT	LV	CN	23,7	20,79	19,59	6,92	10,7	11,11	7,75	10,64	10,72
15	Porto Nacional - TO	LA	CN	18,8	21	21,28	10,53	13,2	13,42	10,41	14,6	15,31
16	Porto Nacional - TO	LVA	CN	12,6	16,93	17,41	7,23	9,87	10,09	6,64	9,43	10,03
17	Uruçui - PI	LA	CN	14,3	21,51	24,13	9,63	10,99	11,36	10,73	12,37	12,39
18	Panamá - GO	LV	CN	34	32,87	33,34	25,34	22,5	19,05	32,27	28,69	24,58
19	Canarana - MT	LV	CN	27,4	28,5	28,59	14,24	18,2	18,78	16,13	18,59	19,06
20	Sapezal - MT	LVA	CN	26,8	29,12	29,32	22,17	20,14	19,74	24,97	21,81	21,36

21	Planaltina - DF	LV	CN	16,3	15,72	16,1	14,64	12,43	11,78	15,22	11,98	10,51
22	Planaltina - DF	LV	CN	12,7	15,62	15,38	10,51	10,59	10,65	10,41	9,75	9,77
23	Planaltina - DF	GX	CN	11,3	10,32	11,84	9,24	8,48	10,74	8,76	6,84	6,43
24	Bacia Rio Descoberto - DF	LV	PAST	32,8	26,2	25,68	22,31	19,15	19,06	26,71	20,69	19,93
25	Bacia Rio Descoberto - DF	LV	PAST	32,8	26,57	25,3	25,99	20,15	18,27	31,07	22,28	20,43
26	Bacia Rio Descoberto - DF	LV	CN	26,9	27,91	27,77	16,97	19,25	20,02	18,84	21,93	23,3
27	Bacia Rio Descoberto - DF	LV	LAV	33,3	32,16	32,13	21,6	22,74	22,87	26,47	24,85	24,95
28	Bacia Rio Descoberto - DF	LV	LAV	36,9	29,86	29,33	25,53	22,69	22,38	31,36	24,04	23,44
29	Bom Jesus - PI	LVA	CN	10,2	8,43	-2,1	6,28	5,48	2,3	6,49	6,01	3,7
30	Bom Jesus - PI	LVA	PAST	9,4	4,34	-2,68	5,21	1,84	0,72	3,62	1,47	0,14
31	Vargem Bonita - DF	RQ	CN	13,1	16,01	17,96	8,6	9,76	12,36	9,05	9,46	10,03
32	Vargem Bonita - DF	LV	CN	33,5	32,57	32,61	23,58	23,34	23,18	28,01	24,85	24,67
33	Vargem Bonita - DF	LVA	CN	35,7	36,89	36,42	25,33	29,61	30,74	30,48	32,72	33,27
34	Vargem Bonita - DF	GX	CN	42,2	39,74	39,77	40,24	35,16	32,68	46,52	38,58	34,69
35	Santo Antônio de Goiás - GO	LV	PAST	22,2	23,91	23,99	14,79	15,44	14,89	7,75	14,22	15,37
36	Santo Antônio de Goiás - GO	LV	PAST	23	25,88	26,22	14,69	17,4	17,51	12,81	16,99	16,75
37	Santo Antônio de Goiás - GO	LV	PAST	23,4	23,06	22,99	13,44	15,32	15,75	10,88	15,23	15,76
38	São Desidério - BA	LVA	LAV	16,4	16,67	17,07	9,28	10,41	11,99	8,61	9,87	10,09
39	São Desidério - BA	LVA	LAV	15,4	13,53	13,4	8,66	7,19	7,11	7,75	7,35	7,8
40	São Desidério - BA	LVA	LAV	14,3	13,33	13,49	6,78	7,02	7,1	6,09	6,86	7,45
41	São Desidério - BA	LVA	LAV	15,5	13,16	13,25	5,43	6,59	7,13	5,29	6,51	6,79
42	Planaltina - DF	LV	LAV	14,9	16,75	16,93	11,26	10,08	9,87	9,95	9,03	8,98
43	Planaltina - DF	LV	LAV	18,2	18,34	18,8	15,1	12,38	12,31	14,34	12,56	12,04
44	Planaltina - DF	LV	CN	14,8	18,63	20,01	6,58	12,59	14,06	5,68	12,14	13,25
45	Planaltina - DF	LV	ILP	28,1	26,72	26,62	19,57	19,13	19,08	19,42	19,77	19,56
46	Planaltina - DF	LV	ILP	23,5	23,36	23,43	15,83	17,29	17,28	14,87	17,88	18,04
47	Planaltina - GO	LVA	ILP	14,1	17,89	18,51	10,94	14,35	14,49	9,95	12,57	12,88
48	Planaltina - GO	LVA	ILP	19,3	23,55	24,06	14,69	19,19	19,25	13,82	19,76	21,71

49	Planaltina - GO	LVA	ILP	11,8	15,47	16,54	10,01	14,45	15,3	9,5	12,88	14,14
50	Vargem Bonita - DF	LV	ILP	28,7	23,02	22,63	21,34	17,74	17,07	21,31	19,19	18,94
51	Bom Jesus - PI	LVA	CN	30,3	23,09	20,68	13,95	11,58	10,54	15,4	13,12	12,4
52	Bom Jesus - PI	LVA	LAV	21,2	20,18	19,96	10,21	10,9	10,82	10,41	11,29	11,11
53	Vargem Bonita - DF	GX	CN	54,4	50,45	50,73	47,12	41,61	37,27	43,76	44,54	44,31
54	Vargem Bonita - DF	GX	CN	35,2	41,56	44,6	33,09	36,03	37,87	31,95	39,17	41,33
55	Rio Verde - GO	LV	LAV	16,68	17,78	17,79	13,28	12,03	12,05	11,68	11,59	11,37
56	Rio Verde - GO	LV	LAV	20,5	21,9	21,64	17,91	16,17	16,05	15,95	16,14	16,05
57	Rio Verde - GO	LV	LAV	22,03	19,45	18,96	16,76	12,72	12,51	15,41	11,86	11,5
58	Rio Verde - GO	LV	LAV	23,08	21,01	20,65	16,66	14,14	14,01	15,41	14,46	14,75
59	Rio Verde - GO	LV	LAV	21,2	19,1	18,57	15,6	14,08	13,9	14,17	13,31	12,83
60	Rio Verde - GO	LV	LAV	16,13	18,35	18,55	12,51	11,93	11,74	11,19	11,59	11,64
61	Rio Verde - GO	LV	LAV	30,18	28,05	25,62	23,32	23,72	23,17	22,67	23,69	23,04
62	Rio Verde - GO	LV	LAV	16,05	19,07	19,45	11,64	13,84	13,7	11,83	12,49	12,83
63	Rio Verde - GO	LV	LAV	14,93	17,08	17,27	11,93	10,93	10,63	11,35	10,25	10,45
64	Rio Verde - GO	LV	LAV	20,77	17,1	16,52	15,4	8,03	6,82	15,41	6,93	5,97

Legendas: LV - Latossolo Vermelho/ LVA – Latossolo Vermelho Amarelo / LA – Latossolo Amarelo/ GX – Gleissolo Háptico/ RQ – Neossolo Quartzarênico/ CN – Cerrado Nativo/ PAST – Pastagem/ LAV – Lavoura/ ILP – Integração Lavoura Pecuária/ REF – valores de carbono referência para os modelos/ CAL – valores de carbono preditos pelo modelo de calibração/ VAL – valores de carbono preditos pelo modelo de validação

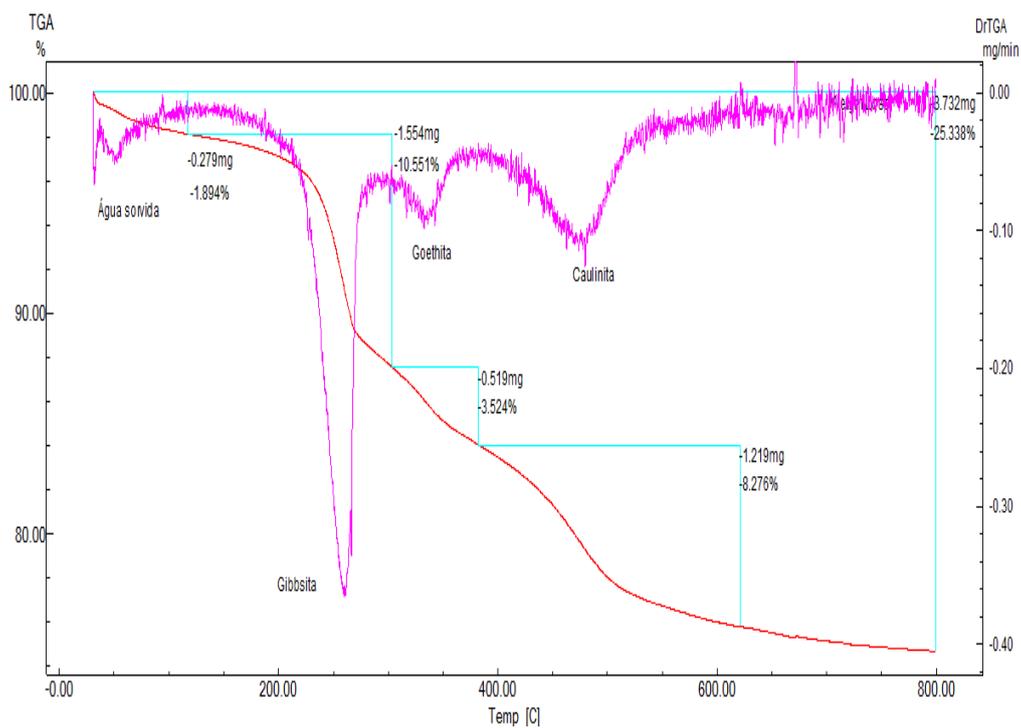
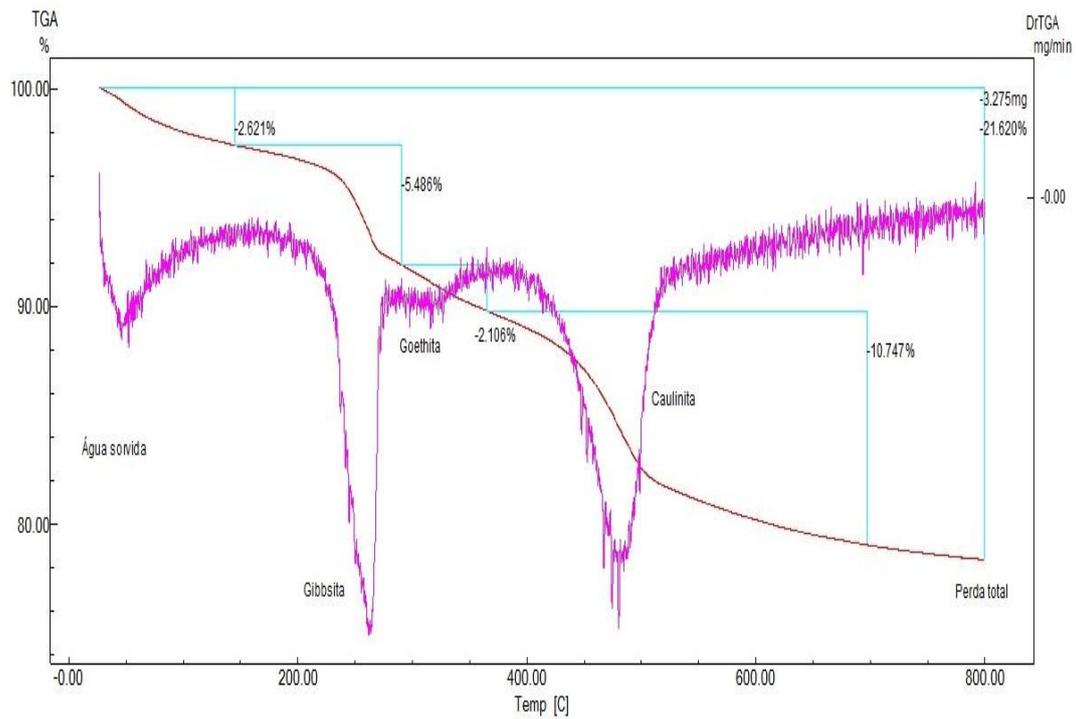


Figura Anexo 1: Termogramas representativos das amostras de solos em estudo obtidos pelo ATG. Aplicação da 1ª derivada para a representação dos intervalos característicos da perda de massa dos minerais – gibbsita, goethita e caulinita.